

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KOROZIJSKO PONAŠANJE ALUMINIJSKE LEGURE AA 5052 U  
BEZALKOHOLNIM GAZIRANIM PIĆIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

Tina Rora  
Matični broj: 230  
Split, rujan 2019.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**KOROZIJSKO PONAŠANJE ALUMINIJSKE LEGURE AA 5052 U  
BEZALKOHOLNIM GAZIRANIM PIĆIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

Tina Rora  
Matični broj: 230  
Split, rujan 2019.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINIUM ALLOY AA 5052 IN  
CARBONATED NON-ALCOHOLIC DRINKS**

**DIPLOMA THESIS**

Tina Rora

Matični broj: 230

Split, September 2019.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

**Sveučilište u Splitu**  
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**  
**Studij:** Diplomski studij Kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 23. studenog 2018. godine.

**Mentor:** prof. dr. sc. Senka Gudić

**Pomoć pri izradi:**

### KOROZIJSKO PONAŠANJE ALUMINIJSKE LEGURE AA 5052 U BEZALKOHOLNIM GAZIRANIM PIĆIMA

Tina Rora, 230

#### Sažetak:

Ispitivanja u ovom radu izvršena su na uzorku aluminijske AlMgCr legure (oznake AA 5052) koja se koristi u prehrambenoj industriji za izradu limenki za pakiranje bezalkoholnih gaziranih pića. Ponašanje legure ispitano je u nekoliko poznatih i široko konzumiranih pića, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light. Obzirom na sastav promatrana pića se mogu podijeliti u tri skupine: pića s ortofosfatnom kiselinom (Coca Cola i Pepsi Cola), pića s limunskom kiselinom (Sprite, Fanta) i pića s kofeinom (Red Bull, Red Bull – Light).

Korozijsko ponašanje legure ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda i impedancijske spektroskopije, a oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su svjetlosnim mikroskopom.

U promatranim osvježavajućim gaziranim pićima korozijska otpornost AA 5052 legure raste redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull - Light < Sprite < Fanta. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor. U svim gaziranim pićima brzina korozije aluminijske legure može se smatrati zanemarivo malom (čak je za 3-4 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi), a ni u jednom slučaju na površini aluminijske elektrode nisu vidljiva značajna oštećenja.

Korozijska otpornost AA 5052 legure posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja čija svojstva ovise o kemijskom sastavu gaziranih pića. Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazuju da askorbinska kiselina (prisutna u pićima Sprite i Fanta) i kofein (prisutan u pićima Red Bull i Red Bull – Light) poboljšavaju svojstva površinskog filma (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura).

**Ključne riječi:** AA 5052 legura, bezalkoholnih gazirana pića, korozija, elektrokemijske metode

**Rad sadrži:** 46 stranica, 34 slike, 7 tablica i 37 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član
3. prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

**Datum obrane:** 23.09.2019.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35**

## BASIC DOCUMENT CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Study:** Graduate Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19., November 23, 2018.

**Mentor:** Ph.D. Senka Gudić, Full Professor

**Technical assistance:**

### CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINIUM ALLOY AA 5052 IN CARBONATED NON-ALCOHOLIC DRINKS

Tina Rora, 230

#### Abstract:

The tests in this paper were performed on aluminum AlMgCr alloy (code AA 5052) used in the food industry for making carbonated non-alcoholic drinks cans. The behavior of the alloy has been tested in several well-known and widely consumed carbonated non-alcoholic drinks, such as Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull and Red Bull - Light. According to their composition, the soft drinks can be divided into three groups: drinks with orthophosphate acid (Coca Cola and Pepsi Cola), drinks with citric acid (Sprite, Fanta) and drinks with caffeine (Red Bull, Red Bull - Light).

The corrosion behavior of alloy was investigated using open circuit potential measurements, polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods, while the damages on metal surface caused by polarization were confirmed by a light microscope.

In the observed soft drinks, the corrosion resistance of AA 5052 alloy increases in sequence: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull - Light < Sprite < Fanta. Namely, the corrosion current decreases in same order, while the polarization resistance increases. In all carbonated drinks, the corrosion rate of the aluminum alloy can be considered negligible (even 3-4 orders of magnitude smaller than the value allowed in practice). In all cases, no significant damages were seen on the aluminum electrode surface.

The corrosion resistance of the AA 5052 alloy is a consequence of the surface layer formation whose properties primarily depend on the chemical composition of the carbonated non-alcoholic drinks. Specifically, impedance measurements conducted at the open circuit potential show that citric acid (present in Sprite and Fanta drinks) and caffeine (present in Red Bull and Red Bull - Light drinks) improve the properties of the surface film (greater resistance and thickness, more compact structure).

**Keywords:** AA 5052 alloy, carbonated non-alcoholic drinks, corrosion, electrochemical methods

**Thesis contains:** 46 pages, 34 pictures, 7 tables and 37 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

- |                                                    |              |
|----------------------------------------------------|--------------|
| 1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor       | chair person |
| 2. Ph. D. Mario Nikola Mužekl, Assistant Professor | member       |
| 3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor              | supervisor   |

**Defence date:** 23.09.2019.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

*Diplomski rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,  
Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke  
Gudić u razdoblju od svibnja do srpnja 2019. godine.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na predloženoj temi, savjetima i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada. Također zahvaljujem svima sa Zavoda za elektrokemiju i zaštitu materijala na ukazanoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada. Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su vjerovali u mene i bili mi velika podrška tijekom studiranja.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti uzorak AlMgCr legure (oznake AA 5052) radne površine  $0.45 \text{ cm}^2$ . Radnu površinu uzorka prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obraditi. Mehaničku obradu provesti brušenjem brusnim papirima različite finoće, a kemijsku odmašćivanjem u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji.
2. Promatrati vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) AA 5052 legure u nekoliko poznatih i široko konzumiranih bezalkoholnih gaziranih pića, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light u vremenu od 60 minuta. Vrijednosti potencijala bilježiti svakih 30 sekundi. Neposredno prije izvođenja mjerenja, svakom pojedinom piću izmjeriti pH vrijednost i vodljivost.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati ponašanje AA 5052 legure u gaziranim pićima: Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Polarizacijske krivulje snimiti u području potencijala od  $\pm 0.25 \text{ V}$  vs.  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ .
4. Metodom linearne polarizacije odrediti polarizacijski otpor ( $R_p$ ) AA 5052 legure u pićima: Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u.  $i$ - $E$  ovisnosti snimiti u području potencijala od  $\pm 20 \text{ mV}$  vs.  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od  $0.2 \text{ mV s}^{-1}$ .
5. Mjerenjem impedancije ispitati električna svojstva granice faza AA 5052 legura / gazirano piće. Nakon 60 minutne stabilizacije legure u pojedinom piću na  $E_{OC}$ -u, snimiti impedancijske spektre u području frekvencija od  $50 \text{ kHz}$  do  $30 \text{ MHz}$  uz amplitudu izmjeničnog signala od  $10 \text{ mV}$ . Mjerenja također provesti na  $E_{OC}$ -u.
6. Po završetku svakog potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja optičkim mikroskopom utvrditi stanje površine AA 5052 legure.



## SAŽETAK RADA

Ispitivanja u ovom radu izvršena su na uzorku aluminijske AlMgCr legure (oznake AA 5052) koja se koristi u prehrambenoj industriji za izradu limenki za pakiranje bezalkoholnih gaziranih pića. Ponašanje legure ispitano je u nekoliko poznatih i široko konzumiranih pića, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light. Obzirom na sastav promatrana pića se mogu podijeliti u tri skupine: pića s ortofosfatnom kiselinom (Coca Cola i Pepsi Cola), pića s limunskom kiselinom (Sprite, Fanta) i pića s kofeinom (Red Bull, Red Bull – Light).

Korozijsko ponašanje legure ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda i impedancijske spektroskopije, a oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su svjetlosnim mikroskopom.

U promatranim osvježavajućim gaziranim pićima korozijska otpornost AA 5052 legure raste redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull - Light < Sprite < Fanta. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor. U svim gaziranim pićima brzina korozije aluminijske legure može se smatrati zanemarivo malom (čak je za 3-4 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi), a ni u jednom slučaju na površini aluminijske elektrode nisu vidljiva značajna oštećenja.

Korozijska otpornost AA 5052 legure posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja čija svojstva ovise o kemijskom sastavu gaziranih pića. Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazuju da askorbinska kiselina (prisutna u pićima Sprite i Fanta) i kofein (prisutan u pićima Red Bull i Red Bull – Light) poboljšavaju svojstva površinskog filma (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura).

**Ključne riječi:** AA 5052 legura, bezalkoholna gazirana pića, korozija, elektrokemijske metode

## **ABSTRACT**

The tests in this paper were performed on aluminum AlMgCr alloy (code AA 5052) used in the food industry for making carbonated non-alcoholic drinks cans. The behavior of the alloy has been tested in several well-known and widely consumed carbonated non-alcoholic drinks, such as Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull and Red Bull - Light. According to their composition, the soft drinks can be divided into three groups: drinks with orthophosphate acid (Coca Cola and Pepsi Cola), drinks with citric acid (Sprite, Fanta) and drinks with caffeine (Red Bull, Red Bull - Light).

The corrosion behavior of alloy was investigated using open circuit potential measurements, polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods, while the damages on metal surface caused by polarization were confirmed by a light microscope.

In the observed soft drinks, the corrosion resistance of AA 5052 alloy increases in sequence: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull - Light < Sprite < Fanta. Namely, the corrosion current decreases in same order, while the polarization resistance increase. In all carbonated drinks, the corrosion rate of the aluminum alloy can be considered negligible (even 3-4 orders of magnitude smaller than the value allowed in practice). In all cases, no significant damages were seen on the aluminum electrode surface.

The corrosion resistance of the AA 5052 alloy is a consequence of the surface layer formation whose properties primarily depend on the chemical composition of the carbonated non-alcoholic drinks. Specifically, impedance measurements conducted at the open circuit potential show that citric acid (present in Sprite and Fanta drinks) and caffeine (present in Red Bull and Red Bull - Light drinks) improve the properties of the surface film (greater resistance and thickness, more compact structure).

**Keywords:** AA 5052 alloy, carbonated non-alcoholic drinks, corrosion, electrochemical methods

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Bezalkoholna pića .....	3
1.1.1. Proizvodnja bezalkoholnih pića .....	3
1.1.4. Pića s kofeinom.....	13
1.2. Aluminij .....	14
1.4. Eksperimentalne metode .....	19
1.4.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	19
1.4.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda .....	20
1.4.3. Metoda linearne polarizacije.....	21
1.4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	22
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
2.1. Priprema radne elektrode .....	23
2.2. Otopine elektrolita .....	24
2.3. Aparatura.....	26
2.4. Metode mjerenja .....	27
3. REZULTATI.....	29
3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{oc}$ ).....	29
3.2. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja .....	30
3.3. Mjerenje metodom linearne polarizacije.....	32
3.4. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	34
3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom .....	36
4. RASPRAVA .....	37
4.1. Utjecaj bezalkoholnog gaziranog pića na koroziju AA 5052 legure .....	37
• Potencijal otvorenog strujnog kruga.....	37
• Polarizacijska mjerenja.....	38
4.2. Fizikalna slika sustava AA 5052 legura / bezalkoholno gazirano piće .....	40
5. ZAKLJUČCI .....	44
6. LITERATURA.....	45

## UVOD

Elektrokemijsko ponašanje aluminija proučavano je od strane brojnih istraživača upravo zbog njegovih specifičnih osobina te mogućnosti primjene u različitim poljima tehnologije (građevinarstvu, metalurgiji, strojogradnji i industriji transportnih vozila, od automobila do zrakoplova, zatim u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže, itd.).

Aluminij (Al) je metal koji se zbog svojih izuzetnih mehaničkih osobina te dobre korozijske stabilnosti prvenstveno upotrebljava kao konstrukcijski materijal. Dobru otpornost na koroziju postiže vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim slojem koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini. Prirodni oksidni filmovi nastaju spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenim otopinama, male su debljine (1 – 5 nm) koja ovisi o čistoći metala, uvjetima oksidacije, prethodnoj obradi, deformaciji na površini metala, vremenu, itd. Prirodni oksidni film na površini Al je stabilan i gotovo netopiv u neutralnim i slabo kiselim sredinama. Međutim, topljivost mu se povećava u jako kiselim i lužnatim sredinama.

Kako većina prehrambenih namirnica ima skoro neutralna ili slabo kisela pH svojstva te ne izaziva značajnu koroziju Al to ne iznenađuje činjenica da se ovaj metal u velikoj mjeri upotrebljava kao konstrukcijski materijal u prehrambenoj industriji za izradu spremnika, konzervi, limenki, posuđa te pribora za pripremu i skladištenje hrane.<sup>1</sup>

Bez obzira na veliku otpornost Al prema koroziji, još uvijek postoji mogućnost migracije i kontaminacije hrane aluminijevim ionima, što je u fokusu istraživanja posljednjih godina. Naime, prekomjerni unos Al u ljudsko tijelo povezan je s raznim bolestima, naročito Alzheimerovom bolesti.<sup>2,3</sup>

Bezalkoholna gazirana pića su vrlo široko konzumirani prehrambeni proizvodi i često se pakiraju u Al limenkama. Budući da su bezalkoholna pića relativno kiseli mediji, postoji mogućnost da zbog korozije ambalažnog materijala dođe do migracije Al iona u bezalkoholna pića, a time i u ljudski organizam.

Međutim, brojna istraživanja na ovom polju su pokazala da je kontaminacija hrane s Al na ovaj način (tj. preko ambalažnog materijala) premalena da bi izazvala navedene zdravstvene probleme ljudi.<sup>4-10</sup>

U ovom radu je primjenom elektrokemijskih mjernih metoda proučavano korozijsko ponašanje AlMgCr legure (oznake AA 5052) u nekoliko poznatih i široko konzumiranih bezalkoholnih gaziranih pića, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Bezalkoholna pića

Osvježavajuća bezalkoholna pića su proizvodi dobiveni otapanjem šećera u posebno pripremljenoj vodi, uz različite dodatke kao što su voćni sok, voćna kaša ili pulpa, voćna baza, biljni ekstrakti, arome i sl. te mogu biti sa ili bez dodatka ugljičnog dioksida i aditiva koji su dopušteni odgovarajućim važećim *Pravilnikom o prehranbenim aditivima*.<sup>11</sup> Pod biljnim ekstraktima podrazumijevaju se aromatični ekstrakti koji su biljnog podrijetla, dopušteni za ljudsku prehranu, a dobivaju se različitim postupcima (ekstrakcija, digestija, maceracija, destilacija). Takvi biljni ekstrakti u sebi sadrže koncentrirana eterična ulja i druge prirodne biljne sastojke, kao što su organske kiseline, bojila, mineralne tvari i sl. Ugljični dioksid u piću djeluje kao konzervans, povećava kiselost pića, utječe na stvaranje pjene te daje piću osvježavajući karakter. Bezalkoholna pića popularna su među svim uzrastima pa je i njihova industrija jedna od najbrže rastućih na svijetu.

### 1.1.1. Proizvodnja bezalkoholnih pića

Proizvodnja bezalkoholnih osvježavajućih pića provodi se u nekoliko faza. Prva faza se provodi u sirupani, odnosno odvojenoj prostoriji u kojoj se nalaze spremnici s miješalicama, filterima, pumpama te izmjenjivačima topline. Glavna uloga takvog spremnika je miješanje i otapanje sastojaka pića. Glavni proizvod, šećerni sirup, priprema se kao koncentrirana 60%-tna otopina šećera, koja, u slučaju da se piće proizvodi od šećera, a ne sladila, sadrži 30-50% konačnog volumena vode koja prethodno treba biti omekšana te deaerirana. Tako dobiveni sirup se zatim pasterizira na 80°C tijekom 2 minute pri čemu se obavezno mora i filtrirati. Slijedi miješanje voćnog sirupa s ostalim sastojcima, izuzimajući cjelokupnu količinu vode, pri čemu se dobije kupazni sirup. Taj postupak može se provoditi na dva načina. Prvi način se provodi tako da se u tank u kojem se nalazi šećerni sirup dodaju komponente koje su zasebno otopljene u posebnim tankovima, a zatim se miješanje provodi u tankovima opremljenim miješalicama. Prema drugom načinu provodi se dinamičko miješanje, tako da se

sve miješa posebnim sustavom cjevovoda i ventila, što nam omogućuje miješanje i do osam komponenata.<sup>11</sup> Na slikama 1 i 2 prikazani su uređaji za miješanje i filtraciju sirupa.



*Slika 1. Uređaj za miješanje sirupa<sup>12</sup>*



*Slika 2. Uređaj za filtraciju sirupa<sup>12</sup>*

U drugoj fazi proizvodnje bezalkoholnih pića odvija se homogenizacija te dodatak ugljičnog dioksida (gaziranje), što ovisi o vrsti pića koje se proizvodi. Homogenizacija se provodi ukoliko je napitak mutan te ga treba dodatno stabilizirati, tako što se propušta kroz sapnice pod tlakom od 100 do 1500 bara. Gaziranje se može provoditi postmiks i premiks načinom.

Postmiks način je stariji postupak gdje se prvo gazira obična voda koje se potom pripremljenom sirupu dodaje u ambalažu. Premiks je noviji način prema kojem se gazira gotov proizvod koji se zatim puni u odgovarajuću ambalažu. Gaziranje se provodi u saturatorima (slika 3), a gotov proizvod sadrži oko 4.2 g/l ugljičnog dioksida. Topljivost ugljičnog dioksida je bolja ako se saturacija provodi u alkoholu, pri nižoj temperaturi i većem tlaku, ako je prisutnost zraka manja, a površina tekućine veća, što uzrokuje njeno raspršivanje. Noviji postupak saturacije je dinamička saturacija koja se može provoditi na dva različita načina, ovisno o tome jesu li stanice za deaeraciju vode i stanice za karbonizaciju odvojene. Ako su te stanice odvojene, onda se karbonizacija zasniva na principu Venturijeve cijevi pri čemu se voda deaerira raspršivanjem, voda i sirup se miješaju dinamički u protoku, a proizvod se dinamički u protoku karbonizira. Ako su stanice spojene, u istoj stanici se provodi i deaeracija i karbonizacija.<sup>11</sup>



*Slika 3. Saturator<sup>12</sup>*

Ako tijekom proizvodnje u pića nisu dodani nikakvi konzervansi, postupak pasterizacije se provodi prije punjenja, u pločastim ili cijevnim pasterizatorima (slika 4). Bezalkoholna gazirana pića se ne pasteriziraju nakon punjenja u ambalažu zbog opasnosti od njenog pucanja pod velikim tlakom.





*Slika 4. Pasterizator<sup>12</sup>*

Način punjenja proizvoda ovisi o ambalaži u koju se puni. Punjenje vrućeg proizvoda dozvoljeno je jedino u staklenu ambalažu i u tim uvjetima se ne mora provoditi aseptičko punjenje, dok korištenje kompozitne i PET ambalaže, u uvjetima kada nisu korišteni konzervansi, obavezno zahtijevaju aseptičko punjenje hladnog proizvoda.

Nakon punjenja proizvoda slijedi njegovo etiketiranje, pakiranje u manje pakete i slaganje na palete.

### **1.1.2. Pića s ortofosfatnom kiselinom**

- **Coca Cola**

Coca Cola je najpoznatije piće načinjeno od biljnih ekstrakata. Nastala je davne 1886. godine kada je američki farmaceut dr. John Pemberton pokušao kuhati jednu vrstu francuskog vina zvanog kola, pri čemu je dobio negaziranu Coca Colu. Tvrtka mu je propala jer nije mogao naći suradnika koji bi uložio novac u saturiranje novonastalog pića.<sup>12</sup> Današnja Coca Cola je ipak gazirana, a sastoji se od 90% vode te 10% šećera kojima se dodaju još i ugljični dioksid, karamela, ortofosfatna kiselina, kofein i prirodne arome. Voda za pripremu gaziranih pića prethodno se mora pročistiti. Voda za proizvodnju Coca Cole se svugdje u svijetu priprema na isti način, tako da uvijek ima isti okus. Šećera u Coca Coli ima 100 g/L, koji se pomoću kiselina pretvara u glukozu i fruktozu. Karamela u proizvodu služi za davanje specifične tamne boje Coca Cole. Ortofosfatna kiselina je osnovni sastojak koji se koristi u pripremi

sirupa, a služi kao konzervans. Coca Cola je poznata i po velikom sadržaju kofeina, oko 100 mg/L, što odgovara jednoj šalici bijele kave. U prirodne arome spadaju kompleksi ekstrakata i prirodnih esencija koje ovom piću daju specifičan okus, a čije se formule čuvaju kao industrijska tajna.<sup>13</sup> Na slici 5 prikazane su prepoznatljive etikete Coca Cole.



Slika 5. Etikete Coca Cole<sup>14</sup>

Smatra se da je popularna crvena limenka ovog napitka nastala kao „oruđe rata“ jer u vrijeme rata u Koreji nije bilo moguće slanje klasične staklene ambalaže. Kao rezultat toga nastala je limenka koja se otvara bez otvarača (slika 6).

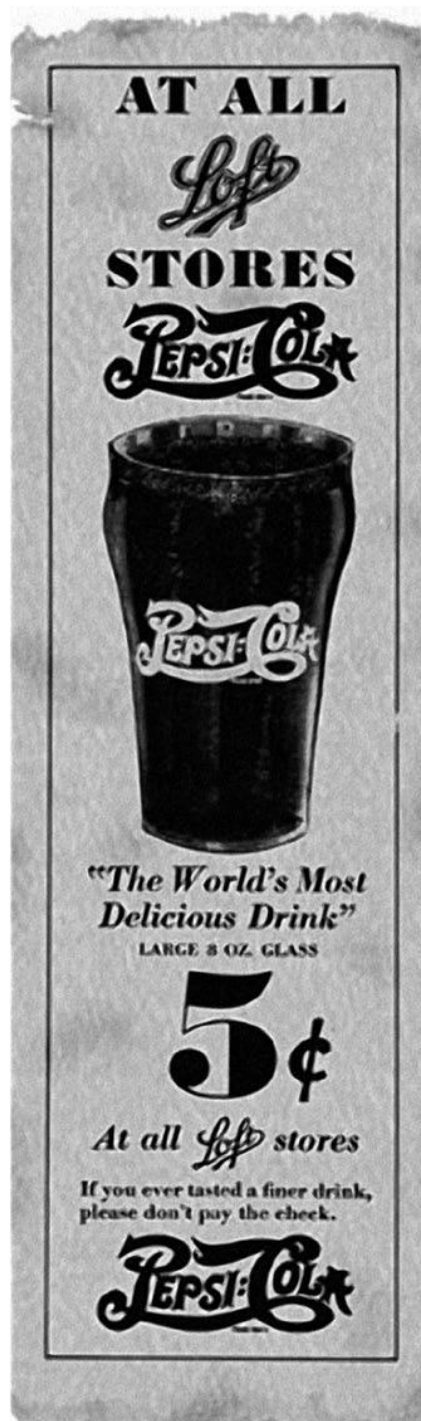


Slika 6. Izgled limenki Coca Cola kroz povijest<sup>15</sup>

- **Pepsi Cola**

Pepsi je također jako popularno gazirano piće nastalo 1898. godine u New Bernu, kada je američki farmaceut Caleb Bradham eksperimentirao s raznim kombinacijama sokova, sirupa i začina te dobio Brad's Drink. Piće je jako brzo postalo popularno te ga je Caleb preimenovalo u naziv Pepsi Cola. Smatra se da je takvo ime dodijelio jer piće sadrži pepsin i sjeme kole. 1904. godine započeo je s flaširanjem proizvoda, a već 1923. godine doživio bankrot, nakon čega je Pepsi Cola Company promijenila nekoliko vlasnika.<sup>16</sup>

Na slici 7 je prikazana reklama za Pepsi Colu.



Slika 7. Reklama za Pepsi Colu<sup>16</sup>

Pepsi je piće slađe od Coca Cole koje u sebi sadrži više citrusnih nota, šećera, kalorija i kofeina. Iako su ova dva pića vrlo slična, postoje i razlike u njihovim okusima, zbog čega i Cola Cola i Pepsi Cola imaju svoju odabranu publiku.

### 1.1.3. Pića s limunskom kiselinom

- **Sprite**

Sprite je gazirano piće na bazi limuna i limete koje proizvodi tvrtka The Coca Cola Company. Uvezen je iz Njemačke na američko tržište 1961. godine pod nazivom *Fanta Klare Zitrone* što se prevodi *kao Prozirna fanta od limuna*. Prodaje se u preko 190 zemalja, a pojavljuje se u više od 20 različitih okusa (tablica 1).<sup>17</sup>

Tablica 1. Popis različitih okusa Sprite-a

Naziv	Godina izbacivanja na tržište	Bilješke
<b>Sprite</b>	1960.	Originalna verzija
<b>Sprite Zero Sugar</b>	1974.	Sprite bez šećera. Kasnije mijenja naziv u <i>Sprite Zero</i> i <i>Diet Sprite</i> .
<b>Sprite Lemon – Lime Herb</b>	1970.-tih	Sprite s biljnim okusom. Prodaje se samo u Njemačkoj.
<b>Sprite Dry Lemon</b>	Rane 2000.	Sprite sa „suhim“ okusom napravljen za Japansko tržište.
<b>Recharge by Sprite</b>	Rane 2000.	Varijanta Sprite energetskog pića prodavana u Australiji do 2006. godine. Piće je bilo tirkizne boje, što je vrlo različito od uobičajenog Spritea.
<b>Sprite Ice</b>	2002.	Sprite sa okusom mentola, originalno nazvan <i>Sprite Blue</i> i prodavan u Koreji. Kasnije mijenja ime i prodaje se diljem svijeta (Kanada, Belgija, Italija, Čile, Švedska, Norveška,...)
<b>Sprite Remix Tropical</b>	2003.	Sprite s miješavinom tropskih okusa, prodavan u SAD-u, a kasnije zamijenjen sa varijantom <i>Sprite Remix Berryclear</i> .
<b>Sprite Super Lemon</b>	2003.	Varijanta Spritea puštena u prodaju u Hong Kongu 2003. godine.
<b>Sprite on Fire</b>	2004.	Sprite s okusom đumbira, prati ga osjećaj pečenja. Predstavljen u Hong Kongu, a zatim prodavan u Kini.
<b>Sprite Remix BerryClear</b>	2004.	Sprite s okusom bobičastog voća koji je zamijenio <i>Sprite Remix</i> varijantu. Kasnije ga zamjenjuje <i>Sprite Aruba Jam</i> .
<b>Sprite Remix Aruba Jam</b>	2005.	Sprite s voćnim okusima, a ujedno i posljednji Sprite iz <i>Sprite Remix</i> varijante.
<b>Sprite 3G</b>	2005.	Spriteovo energetsko piće koje je

		sadržavalo glukozu, kofein iz zelene kave i guranau. Zbog slabe prodaje prestalo se s proizvoditi.
<b>Sprite Duo</b>	2007.	Varijanta Spritea s manje CO <sub>2</sub> te s više limunskog soka. Proizveden u Španjolskoj.
<b>Chinotto</b>		Ime Spritea poznato u nekim državama Južne Amerike.
<b>Sprite Green</b>	2009.	Varijanta Spritea zaslađena sa truvijom, zaslađivačem dobivenim iz stevije. Prodaja nije bila uspješna pa se ubrzo prestalo s proizvodnjom.
<b>Sprite (Stevia Formula)</b>	2012.	U Francuskoj se 2012. godine iz originalnog Spritea izbacilo 30% šećera i uvedena je stevija, pri čemu je nastalo piće s manje kalorija. Kasnije se ova formula proširila i na druge europske zemlje.
<b>Sprite Cranberry</b>	2013.	Sprite s okusom brusnice, proizveden u vrijeme praznika 2013. godine. Proizvodi se i danas.
<b>Sprite 6 Mix</b>	2014.	Sprite s dodatkom višnje i naranče. Distribuiran u suradnji s LeBron Jamesom.
<b>Sprite Blast</b>	2014.	Sprite sa slatko – kiselim okusima.
<b>Sprite Tropical</b>	2015.	Novija verzija <i>Sprite Remix Tropical</i> .
<b>Sprite Cucumber</b>	2017.	Sprite s okusom krastavaca. Kasnije je predstavljena i <i>Zero</i> verzija bez šećera.
<b>Sprite Cherry</b>	2017.	Sprite s okusom višnje. Istovremeno nastaje i <i>Zero</i> verzija.
<b>MIX by Sprite: Tropic Berry</b>	2018.	Verzija Spritea s okusom tropskog bobičastog voća, prodavana ekskluzivno u McDonald's lancima brze hrane.
<b>Sprite Fiber+</b>	2018.	Sprite bez šećera, 0 kalorija i s dodatkom dijetalnih vlakana.
<b>Sprite Zero Lemon and Mint</b>	2018.	Verzija Spritea bez šećera te s okusom mente.
<b>Sprite Lemonade</b>	2019.	Sprite pomiješan s limunadom i 1% soka od limuna.

2012. godine započela je rasprava o štetnosti ovog pića, s obzirom na količinu šećera koje je u sebi sadržavalo. Zato se u većini Europskih zemalja počinje proizvoditi Sprite sa smanjenom količinom šećera i uz dodatak prirodnog zaslađivača stevije. Od početka proizvodnje proizvođači su uglavnom orijentirani na mlađu populaciju, što je vidljivo i po reklamnoj kampanji. Od samih početaka proizvodnje, Sprite je zadržao svoju prepoznatljivu zelenu boju ambalaže.



- **Fanta**

Fanta je proizvod, koji je nastao u Drugom svjetskom ratu u Njemačkoj, odnosno kada je zbog posljedica rata uvoz Coca Cole bio otežan. Predsjednik njemačke tvornice za proizvodnju Coca Cole, Max Keith, odlučio je na tržište izbaciti novo piće napravljeno od „ostataka ostataka“ – šećerne repe, sirutke i jabučnog mesnatog dijela. Novonastalo piće nazvali su Fanta, što dolazi od njemačke riječi *Fantasie*, odnosno *Upotrijebi maštu*. Fanta je ubrzo postala vrlo popularna te se prebacila i na Nizozemsko tržište, gdje je jedan od glavnih sastojaka bila i borovnica. Kasnije, kada je Pepsi Cola izbacila nekoliko svojih pića, Coca Cola je ponovno počela s proizvodnjom Fante. Originalna Fanta proizvedena je 1955. godine u Napulju u Italiji, kada su se počele koristiti i naranče s lokalnih polja.<sup>18</sup> Na slici 8 prikazani su proizvodi Fante različitog okusa, dok je u tablici 2 naveden klasični sastav Fante.



Slika 8. Razni okusi Fante

Tablica 2. Nutritivna tablica bezalkoholnog gaziranog pića Fanta

Naziv nutrijenta (jedinica mjere)	100ml	%RDI*
Energetska vrijednost (kJ)	178 kJ	2.12 %
Energetska vrijednost (cal)	42 kcal	2.1 %
Masti	0 g	0 %
od toga zasićene masne kiseline	0 g	0 %
Ugljikohidrati	10.2 g	3.92 %
od toga šećeri	10.2 g	11.33 %
Proteini	0 g	0 %
Sol	0 g	0 %
*RDI – <i>Reference Daily Intake</i> (Preporučena dnevna doza)		

#### 1.1.4. Pića s kofeinom

- **Red Bull i Red Bull Light**

Red Bull je funkcionalno piće nastalo 1980-ih godina, kada je Dietrich Mateschitz stvorio formulu Red Bull Energy Drink-a te razvio jedinstvenu i prepoznatljivu marketinšku strategiju. Sedam godina iza toga, prvi Red Bull je prodan u Austriji, a danas je raspoloživ u 171 zemlji gdje je prodano preko 75 milijardi limenki Red Bull-a.<sup>20</sup>

Glavni sastojci ovog energetskog pića su kofein, taurin, vitamini skupine B i jednostavni šećeri, saharoza i glukoza, koji se nalaze u otopini gazirane vode s alpskih izvora, magnezijevog karbonata i sode bikarbone. Red Bull Light verzija umjesto jednostavnih šećera, u sebi sadrži zaslađivače acesulfam K i aspartam (slika 9).

Red Bull ima jako razvijenu ekološku svijest pa su tako njihove limenke proizvedene od 100% reciklabilnog materijala. Koriste se proizvodnjom „od zida do zida“, što znači da se sve radi na jednom mjestu, od proizvodnje do punjenja te nema dodatnih troškova prijevoza, a smanjuje se i ugljični otisak. Do svojih prodajnih mjesta putuje morskim ili željezničkim prijevozom.<sup>20</sup>



*Slika 9. Red Bull i Red Bull Light<sup>21</sup>*



## 1.2. Aluminij

Aluminij (Al) je kemijski element s atomskim brojem 13 i atomske mase 26.9815386 u. U periodnom sustavu elemenata nalazi se u trećoj skupini. Vrlo je lak metal kojeg se može naći u Zemljinoj kori, a najrašireniji je nakon silicija i kisika. Dobar je vodič topline i električne struje, a na površini mu je uvijek prisutan kompaktni oksidni sloj, zbog kojeg je postojan na zraku i u vodi. Međutim, aluminij reagira s kiselinama i lužinama pri čemu dolazi do razvijanja vodika i nastanka aluminijevog kationa (u reakciji s kiselinama) ili aluminijevog aniona (u reakciji s lužinama). Vrlo je rasprostranjen materijal koji ima široku primjenu. Koristi se u prehrambenoj industriji, avioindustriji, brodogradnji, u dalekovodima, informatičkoj industriji, bojama, lakovima, kemiji, tehnologiji i sl. pa ne čudi da mu je ljudski organizam uvelike izložen. Aluminijev kation, tj.  $\text{Al}^{3+}$  ion, biološki je jako reaktivan te se nalazi u cijelom ljudskom tijelu, što može dovesti do kronične intoksikacije organizma i razvijanja raznih bolesti.<sup>22</sup> Zdrave osobe izlučuju više od polovice unesenog Al preko bubrega i žuči, no starije osobe i osobe s disfunkcijom bubrega imaju povećani rizik od njegovog nakupljanja u tijelu. Dosadašnje studije provedene na životinjama pokazale su da opasnost od kroničnog trovanja aluminijem postoji jedino ukoliko se svakodnevno unosi 50-100 mg aluminija po kilogramu tjelesne težine, što je gotovo pa nemoguće.<sup>23</sup> Na slici 10 prikazane su limenke proizvedene od Al koje se koriste kao ambalaža za bezalkoholna pića.



*Slika 10. Aluminijske limenke<sup>24</sup>*

### 1.2.1. Legure aluminija

Trgovački aluminij u sebi sadrži 0.5% i više primjesa, što ga čini čvršćim i tvrdim. Najčešće mu se dodaju bakar, silicij, magnezij, cink, željezo, mangan, nikal, krom, titan, kalcij i drugi metali u malim količinama, koji u aluminiju mogu biti dispergirani, u obliku smjese različitih strukturnih faza, u čvrstom obliku ili s aluminijem čine intermetalne spojeve. Dodatak drugog metala aluminiju, ovisno o količini i rasporedu u strukturi, utječe na karakteristične osobine legure. Toplinskom obradom može se dodatno povećati njihova čvrstoća, pri čemu tijekom postupka dolazi do promijene mikrostrukture. Izbor legirnog elementa ovisi o topljivosti u baznom metalu. Topljivost će biti veća na temperaturama koje su blizu točke topljenja. Nakon toplinske obrade, čvrstoća i tvrdoća legure povećava se njenim starenjem koje može biti prirodno (nekoliko dana) ili umjetno (na povišenim temperaturama tijekom nekoliko sati).<sup>25</sup>

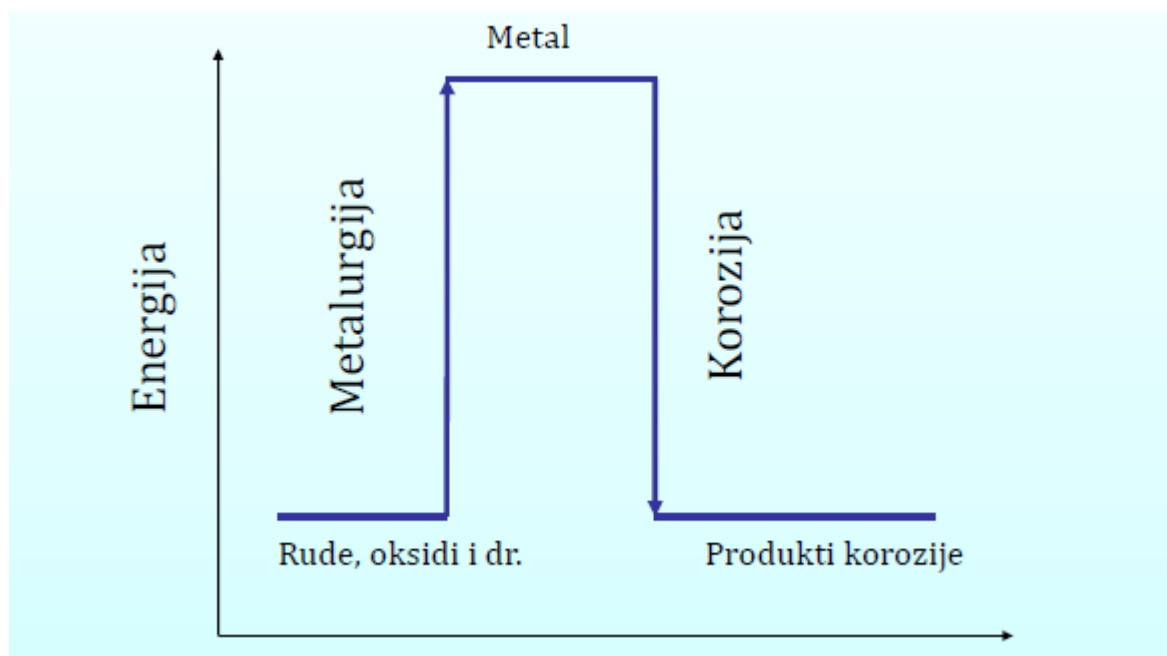
Najjednostavniji način izrade aluminijских legura je njihovo direktno dodavanje u otopljeni aluminij. Drugi način je i odvojeno topljenje metala u različitim pećima te njihovo naknadno miješanje. Postoje i tzv. predlegure kod kojih se dodaje metal koji ima višu točku taljenja od Al pa ga je potrebno dodati u puno većoj količini nego što ga nalazimo u konačnoj leguri. One su binarne, trajne i krte, a najčešće se izrađuju s dodatkom bakra, nikla, mangana, silicija, željeza, kroma ili titana. Legure s više komponenata izrađuju se na način da se rastaljenom aluminiju dodaju predlegure i legirani metali koji se nalaze u čvrstom stanju, pri čemu se prvo dodaju metali s višom točkom taljenja. Sinterirani aluminijски prah ima veliku čvrstoću i veću kemijsku otpornost, ali nižu vodljivost od čistog aluminija. Koristi se za dobivanje legura aluminija metodama metalne keramike.<sup>25</sup>

Obzirom na legirni element, legure aluminija se razvrstavaju prema serijama od 1000 do 8000:

- 1000 – nelegirani aluminij
- 2000 – Al – Cu legure
- 3000 – Al – Mn legure
- 4000 – Al – Si legure
- 5000 – Al – Mg legure
- 6000 – Al – Mg – Si legure
- 7000 – Al – Zn legure
- 8000 – specijalne legure.

### 1.3. Korozija

Korozija (lat. *corrodere* – nagristi) je razaranje konstrukcijskih materijala nastalo djelovanjem fizikalnih, fizikalno – kemijskih i bioloških agenasa. Uglavnom se odnosi na koroziju metala, ali korodirati mogu i razni drugi materijali (beton, polimerni materijali, keramika, plastika i dr.). To je spontani, ireverzibilan proces razlaganja metala (kemijske i elektrokemijske promjene) iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Proces korozije je nemoguće spriječiti, moguće ga je samo usporiti. Većina metala se u prirodi nalazi u vezanom stanju, u obliku spojeva. Konstrukcijski metali dobivaju se iz prirodnih i stabilnih spojeva s niskom razinom energije. Odnosno, da bi se iz rude ili prirodnog spoja dobili metali, spojevi s visokim sadržajem energije, potrebno ih je podvrgnuti pirometalurškim procesima uz dodatak energije. Prateći termodinamičke zakone, tako dobiveni metal nastoji se vratiti u svoje prvobitno, stabilno stanje pri čemu podliježe koroziji. Korozijskim procesima oslobađa se energija, a dobiveni korozijski produkt je sličan početnoj rudi ili prirodnom spoju. Ta oslobođena energija predstavlja pokretačku silu procesa korozije.<sup>26</sup> Na slici 11 shematski su prikazane energetske promjene pri dobivanju metala i njegovoj koroziji.



Slika 11. Energetska promjena pri dobivanju metala i njegovoj koroziji<sup>26</sup>

Korozija je vrlo široko područje koje se može podijeliti prema<sup>26</sup>:

- mehanizmu djelovanja
- izgledu korozijskog napada
- korozivnim sredinama.

Prema mehanizmu djelovanja dijeli se na:

- kemijsku koroziju
- elektrokemijsku koroziju.

Prema izgleda korozijskog napada može biti:

- jednolika
- pjegičasta
- jamičasta
- točkasta
- interkristalna
- transkristalna, itd.

Prema korozivnim sredinama može biti:

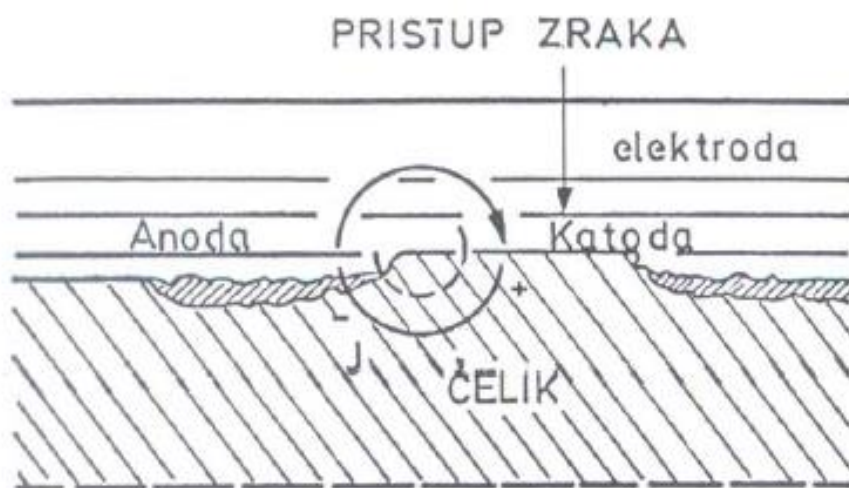
- atmosferska
- napetosna
- biokorozija
- galvanska korozija
- erozijska i kavitacijska
- korozija u tlu uz prisutnost anaerobnih/aerobnih bakterija
- korozijski zamor uz dinamičko naprezanje.

Na slici 12 prikazana je korodirana limenka izrađena od aluminijske.



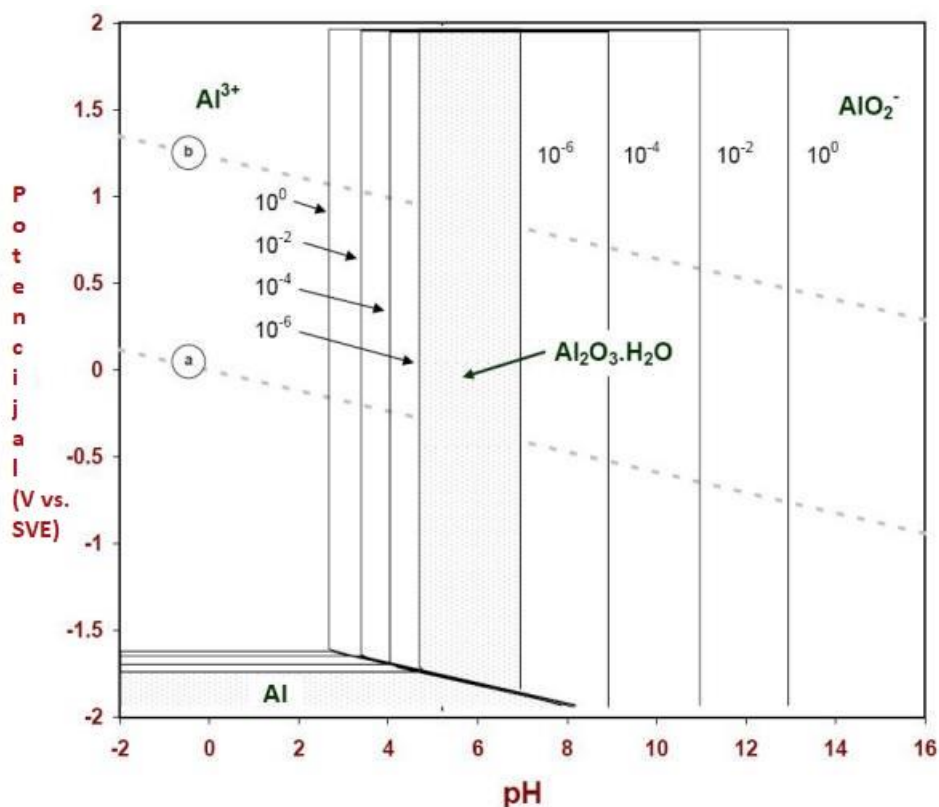
*Slika 12. Korozija aluminijske<sup>27</sup>*

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala kod koje dolazi do oksido – redukcijskog procesa, odnosno do reakcija otpuštanja elektrona (oksidacije) i do reakcija vezanja elektrona (redukcije). Odvija se u medijima s ionskom vodljivošću kao što su prirodne i tehničke vode, vlažno tlo, atmosfera i beton te u vodenim otopinama kiselina i soli. Tijekom procesa elektrokemijske korozije stvaraju se lokalni galvanski članci uslijed razlike potencijala. Do toga dolazi zato što tehnički metali nisu potpuno čisti. Naime, riječ je o legurama čija je površina elektrokemijski nehomogena. Galvanski korozijski članak sadrži anodu i katodu. Anoda je područje na kojem metal gubi elektrone, odnosno dolazi do oksidacije, a katoda je područje redukcije, odnosno mjesto gdje metal prima elektrone. Anoda predstavlja područje odvijanja korozije, što je vidljivo na slici 13.



Slika 13. Elektrokemijska korozija<sup>26</sup>

Elektrokemijska ravnoteža se za većinu metala u vodenim otopinama može očitati iz Pourbaixovog dijagrama (slika 14) koji daje grafički prikaz ravnotežnih potencijala iskazanih u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE), u ovisnosti o pH, pri zadanim koncentracijama i određenoj temperaturi.



Slika 14. Pourbaixov dijagram za aluminijs<sup>28</sup>

## 1.4. Eksperimentalne metode

### 1.4.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Nakon uranjanja u elektrolit, a prije početka samog mjerenja, električni krug između radne elektrode i protuelektrode treba pustiti otvorenim, pri čemu se sustav stabilizira. Razlika potencijala ( $E_{OC}$ ) između radne elektrode i referentne elektrode prati se kao funkcija vremena. Dobivene krivulje mogu biti različite, ovisno o vrsti materijala koji se ispituje. Nakon nekog vremena doći će do uspostavljanja približno stacionarnog stanja na određenoj vrijednosti potencijala te se dobiva podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog materijala. Ako je dobiveni  $E_{OC}$  pozitivan, elektroda je stabilna i ne dolazi do korozije u ispitivanoj otopini. Ukoliko je  $E_{OC}$  negativan, znači da je stanje nestabilno i da dolazi do korozijskog otapanja materijala u određenoj otopini.

### 1.4.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Osnovna jednađžba elektrokemijske kinetike je Butler – Volmerov izraz koji predstavlja ovisnost gustoće struje o primijenjenom prenaponu:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] \right\} \quad (1)$$

gdje je:

$i$  – gustoća korozijske struje ( $A \cdot m^{-2}$ )

$i_0$  – gustoća struje izmjene ( $A \cdot m^{-2}$ )

$\alpha$  – koeficijent prijenosa

$z$  – broj izmijenjenih elektrona

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  – temperatura (K)

$\eta$  – prenapon (V).

Ova jednađžba ujedno predstavlja i jednađžbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz gore navedenog izraza vidljivo je da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje.

Ako je anodni prenapon prevelik pa se katodna struja može zanemariti, izraz (1) poprima oblik:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \quad (2)$$

Također, ako se katodni prenapon povećava, anodna struja se može zanemariti, a jednađžba poprima sljedeći oblik:

$$i = \exp \left[ - \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \quad (3)$$

Logaritmiranjem jednađžbi (2) i (3) dobivaju se jednađžbe Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log i_a \quad (4)$$

odnosno:

$$\eta = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \log i_0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \log i_k \quad (5)$$

pri čemu je:

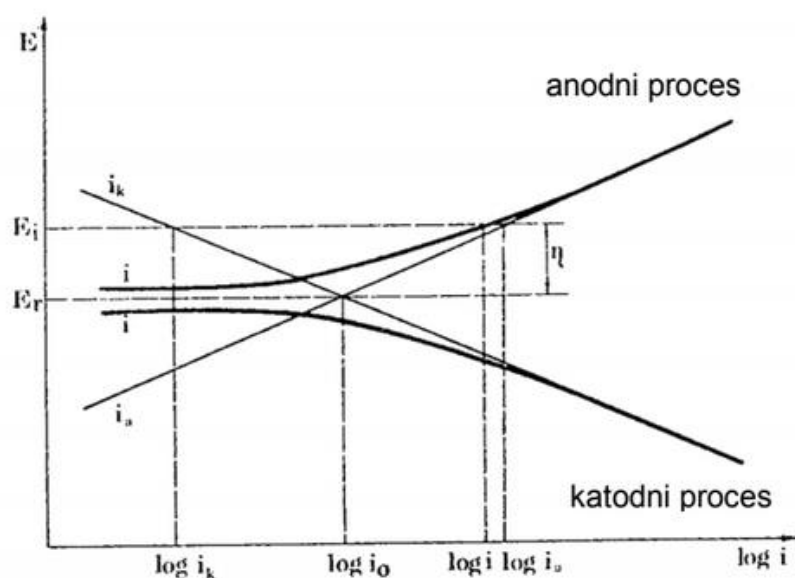
$i_a$  – gustoća anodne struje, a  $i_k$  – gustoća katodne struje.

Nagibi anodnog i katodnog pravaca, tj. Tafelovi nagibi ( $b_a$  i  $b_k$ ) računaju se prema izrazu:

$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \quad (6)$$

$$b_k = - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \quad (7)$$

Mjerenje ovakvom metodom provodi se tako da se ispitivana elektroda polarizira u katodnom i anodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga, a dobiveni rezultati se prikazuju u polu – logaritamskom obliku, odnosno Tafelovom dijagramu (slika 15).



Slika 15. Tafelova ovisnost prenapona o logaritmu gustoće struje

### 1.4.3. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda koja utvrđuje da se oko potencijala otvorenog strujnog kruga pojavljuje linearna ovisnost struje i potencijala. U tom slučaju se Butler – Volmerova jednadžba može linearizirati pa poprima oblik:

$$i = i_0 \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (8)$$

U točki ravnotežnog potencijala, nagib  $i - E$  krivulje definiran je izrazom:

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \frac{1}{i_0} = R_e \quad (9)$$

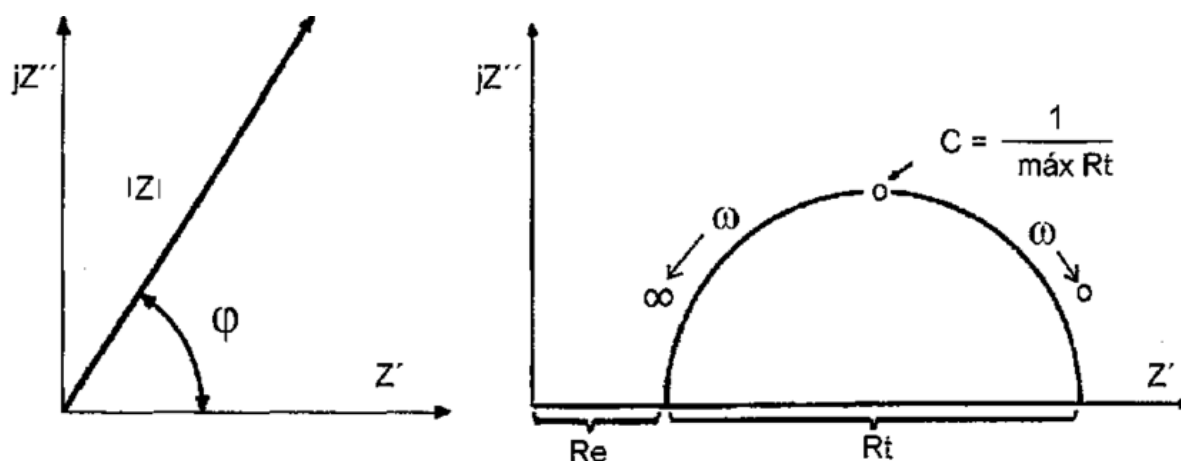
I predstavlja otpor na prijelazu naboja,  $R_e$ , tj. mjeru brzine elektrokemijske reakcije.



#### 1.4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je pouzdana, nedestruktivna metoda koja se koristi za mjerenja u elektrokemijskim sustavima. Zasniva se na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale malih amplituda i različitih frekvencija pri čemu koristi nisko – amplitudne sinusne pobudne signale a prate se odzivni sinusni signali. Mjerenje kod EIS-a mora zadovoljiti linearnost, stabilnost i kauzalnost. Odnosno, relacija između pobudnog i odzivnog signala mora biti linearna (linearnost), uklanjanjem stimulansa sustav se mora vratiti u prvobitno stanje (stabilnost) i sustav ne smije davati odgovor prije primjene pobudnog signala (kauzalnost). Da bi se postigli takvi uvjeti, koriste se nisko amplitudni pobudni signali koji osiguravaju male pomake sustava iz njegovog početnog stanja te omogućava dobivanje linearnog odziva.<sup>29</sup>

Na slici 16 prikazan je klasični odziv sustava u Nyquist kompleksnoj ravнини za ekvivalentni krug na detalju slike.



Slika 16. EIS

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Priprema radne elektrode

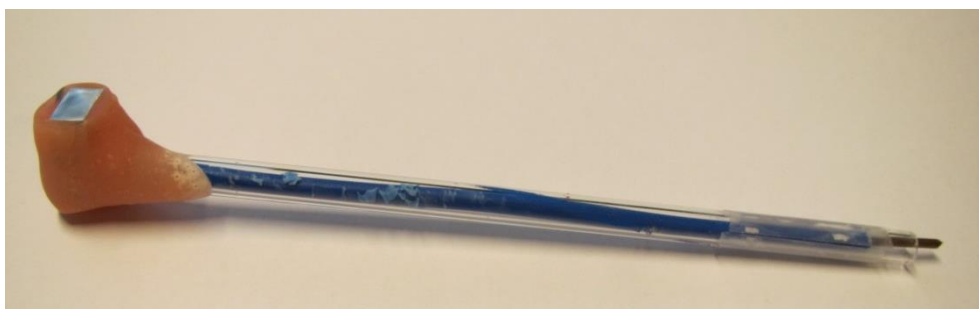
Ispitivanja u ovom radu izvršena su na uzorku aluminijske AlMgCr legure (oznake AA 5052) koja se koristi u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže. Sastav AA 5052 legure naveden u tablici 3.

*Tablica 3. Kemijski sastav ispitivane legure aluminija AA 5052*

element	maseni %
Al	97.20
Mg	2.50
Cr	0.25

Od uzorka legure izrađene su elektroda kockastog oblika, a električni kontakt je ostvaren lemljenjem s izoliranom bakrenom žicom. Uzorak je sa svih strana, osim jedne, zaštićen epoksi smolom. Nezaštićena strana kocke (površine 0.45 cm<sup>2</sup>) služila je kao radna površina elektrode i bila je u kontaktu s elektrolitom (slika 17).

Prije svakog mjerenja površina radne elektrode obrađena je najprije mehanički, brušenjem brusnim papirima različite finoće (400-1500), potom je ultrazvučno odmašćena u etanolu i isprana u deioniziranoj vodi te postavljena u elektrokemijsku ćeliju.



*Slika 17. Elektroda pripremljena za elektrokemijska mjerenja*

## 2.2. Otopine elektrolita

Korozijsko ponašanje AA 5052 legure ispitano je u nekoliko poznatih i široko konzumiranih bezalkoholnih osvježavajućih gaziranih pića proizvedenih u Hrvatskoj, Sloveniji i Austriji, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light (bez šećera) (slika 18).



Slika 18. Osvježavajuća gazirana pića u kojima su provedena mjerenja

Glavni sastojci osvježavajućih pića navedeni su u tablici 4.

Tablica 4. Glavni sastojci bezalkoholnih gaziranih pića

bezalkoholno gazirano piće	Glavni sastojci
Coca Cola	voda, šećer, prirodni ekstrakt cola, ortofosfatna kiselina, ugljična kiselina, karamela, prirodne arome i boje
Pepsi Cola	voda, šećer, prirodni ekstrakt kola, ortofosfatna kiselina, ugljična kiselina, kofein, prirodne arome i boje
Sprite	voda, šećer, limunska kiselina, natrijev citrat, askorbinska kiselina, ugljična kiselina, prirodne arome limuna
Fanta	voda, šećer, organski sok, limunska kiselina, ugljična kiselina, prirodne arome i boje
Red Bull	voda, šećeri (saharoza i fruktoza), kofein, aminokiseline (taurin), vitamini skupine B
Red Bull-Light	voda, sintetička sladila (aspartam i ascesulfam K), kofein, aminokiseline (taurin), vitamini skupine B

Obzirom na sastav, bezalkoholna gazirana pića se mogu svrstati u tri skupine:

- pića s ortofosfatnom kiselinom (Coca Cola i Pepsi Cola)
- pića s limunskom kiselinom (Sprite, Fanta)
- pića s kofeinom (Red Bull, Red Bull – Light).

Sva gazirana pića poznatih brendova pakirana su u metalnim aluminijskim limenkama, a kupljena su u obližnjem supermarketu. Uzorci su čuvani na sobnoj temperaturi.

Neposredno prije elektrokemijskih mjerenja, svakom pojedinom piću (tj. otopini elektrolita) izmjerena je pH vrijednost i vodljivost korištenjem pH-metrom Seven Multi firme Mettler Toledo (slika 19), a dobivene vrijednosti su prikazane u tablici 5.



*Slika 19. pH metar Seven Multi firme Mettler Toledo*

*Tablica 5. pH vrijednost i vodljivost korištenih bezalkoholnih gaziranih pića*

bezalkoholno gazirano piće	pH	$S$ ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
Coca Cola	2.86	1260
Pepsi Cola	3.04	1170
Sprite	2.83	886
Fanta	3.00	686
Red Bull	3.57	1959
Red Bull-Light	3.62	2660

### 2.3. Aparatura

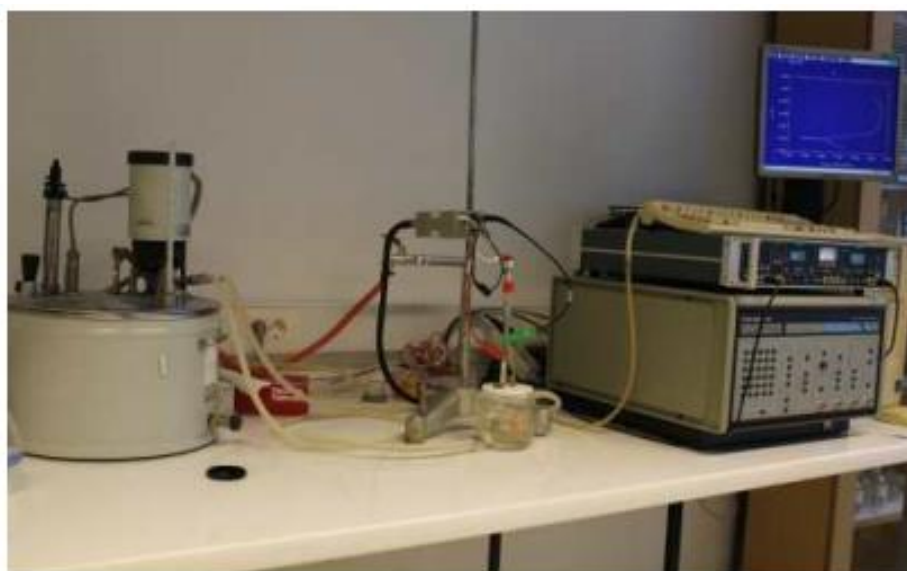
Elektrokemijska ispitivanja provedena su na aparaturi koja se sastojala od:

- standardne elektrokemijske ćelije s dvostrukom stjenkom
- potenciostata/galvanostata EG&G PAR 273A
- „lock-in“ pojačala (analizator frekvencija) EG&G PAR M 5210
- termostatske kupelji
- računala s programom za korozijska mjerenja.

Potenciostat/galvanostat posjeduje mikroprocesor koji omogućava punu potenciostatsku i galvanostatsku kontrolu potencijala (od  $\pm 10$  V) i struje (do  $\pm 2$  A).

"Lock-in" pojačalo je vrsta izmjeničnog voltmetra koji omogućava mjerenje amplitude niskog nivoa signala. Pomoću vlastitog mikroprocesor upravlja oscilatorom u području frekvencija od 120 kHz do 0.5 Hz te kontrolira amplitude u rasponu od 0.1 mV do 3 V.

Mjerenje, kao i pohranjivanje podataka, rađeno je pomoću gotovih programa dobivenih uz aparaturu putem računala. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja prikazana je na slici 20.



*Slika 20. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

Elektrokemijska ćelija je prije svakog mjerenja napunjena odgovarajućom otopinom osvježavajućeg gaziranog pića (elektrolit). U elektrolit su uronjene radna elektroda (AA 5052 legura), protuelektroda (Pt žice u obliku spirale) i referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda, ZKE). Protuelektroda je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, dok je ZKE bila smještena u Luggin kapilaru, čiji je vrh bio priljubljen uz površinu radne elektrode. Ćelija je imala dvostruku stjenku čime je omogućeno njeno spajanje na termostatsku kupelj i podešavanje temperature elektrolita na vrijednost od 20 °C. Neposredno prije mjerenja (kroz vremenski period od 30 min) te tijekom izvođenja mjerenja otopina elektrolita je kontinuirano deaerirana upuhivanjem inertnog plina Ar.

## 2.4. Metode mjerenja

- Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (*open circuit potential*,  $E_{OC}$ ) AA 5052 legure u različitim otopinama bezalkoholnih gaziranih pića praćena je kroz vremenski period od 60 minuta. Nakon pripreme, elektroda je postavljena u ćeliju napunjenu odgovarajućim elektrolitom te je svakih 30 sekundi bilježena vrijednost  $E_{OC}$ -a.
- Neposredno nakon mjerenja  $E_{OC}$ , metodom linearne polarizacije određen je polarizacijski otpor,  $R_p$ , AA 5052 legure. Mjerenje je provedeno u području potencijala  $\pm 20$  mV oko  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV/s.
- Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izravno su određeni parametri neophodni za proučavanje korozijskog ponašanja AA 5052 legure u gaziranim pićima: korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , korozijska struja,  $i_{kor}$ . Mjerenje je provedeno u području potencijala  $\pm 250$  mV vs.  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV/s, nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na  $E_{OC}$ -u. Zbog nepravilne prirode anodnog ponašanja, korozijska struja određena je na mjestu gdje ravna linija povučena iz korozijskog potencijala (paralelna s apscisom) siječe tangentu povučenu na katodnu granu polarizacijske krivulje.
- Mjerenjem impedancije ispitana su električna svojstva granice faza AA 5052 legura/ bezalkoholno gazirano piće. Nakon 60 minutne stabilizacije AA 5052 elektrode u pojedinoj otopini elektrolita na potencijalu otvorenog strujnog kruga snimani su impedancijski spektri. Mjerenja su također provedena na  $E_{OC}$ -u u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist kompleksnoj ravnini te je pretpostavljen ekvivalentni krug.

Matematičkim usklađivanjem dobivenih rezultata s pretpostavljenim ekvivalentnim krugom određene su numeričke vrijednosti za pojedine elemente u krugu, kao što su otpor elektrolita ( $R_{el}$ ), otpor površinskog sloja ( $R$ ) te konstantno fazni element ( $Q$ ) koji na osnovu izračunatog parametra  $n$  zamjenjuje kapacitet površinskog sloja.

- Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u svakom pojedinom elektrolitu, elektroda je ultrazvučno očišćena u deioniziranoj vodi, osušena u eksikatoru te joj je površina ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co., uz uvećanje od 100 puta (slika 21).

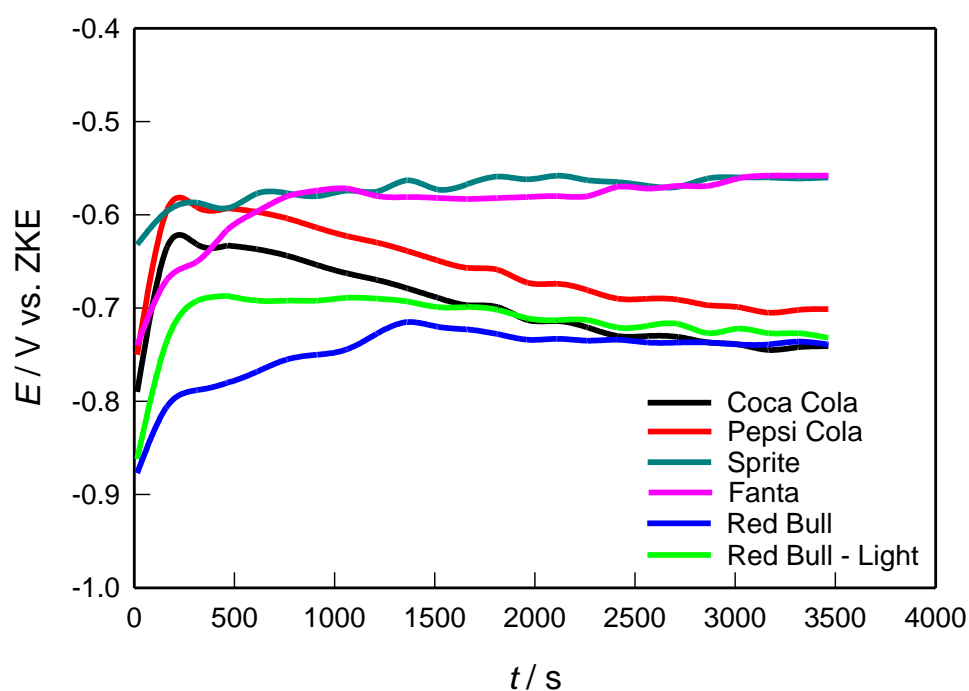


*Slika 21. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.*

### 3. REZULTATI

#### 3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{oc}$ )

Na slici 22 prikazana je vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AlMgCr legure (oznake AA 5052) u različitim vrstama bezalkoholnih gaziranih pića.

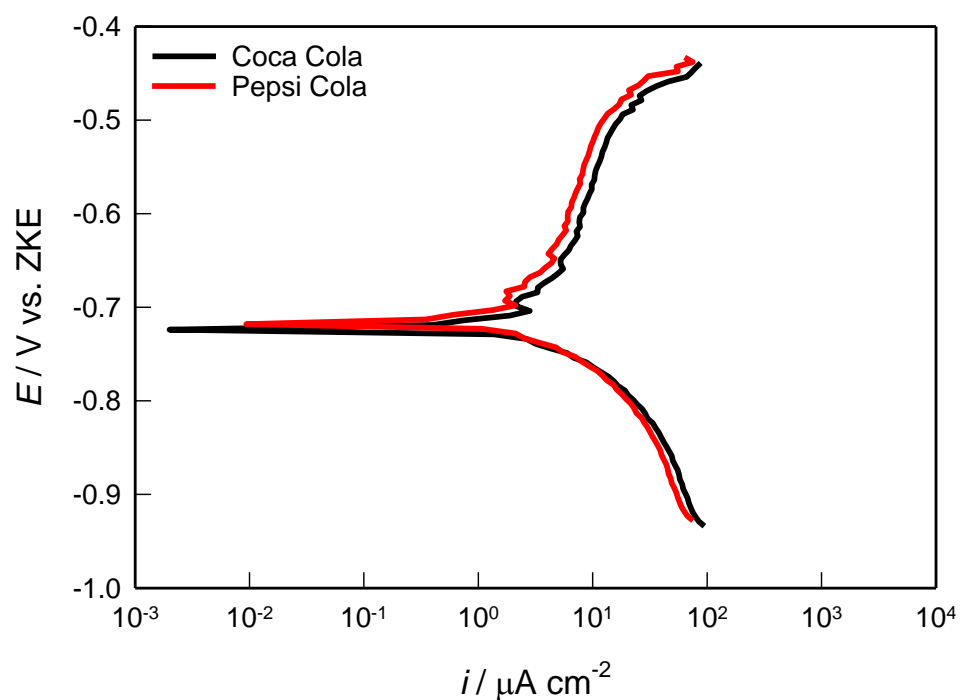


Slika 22. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AA 5052 legure u različitim vrstama bezalkoholnih gaziranih pića

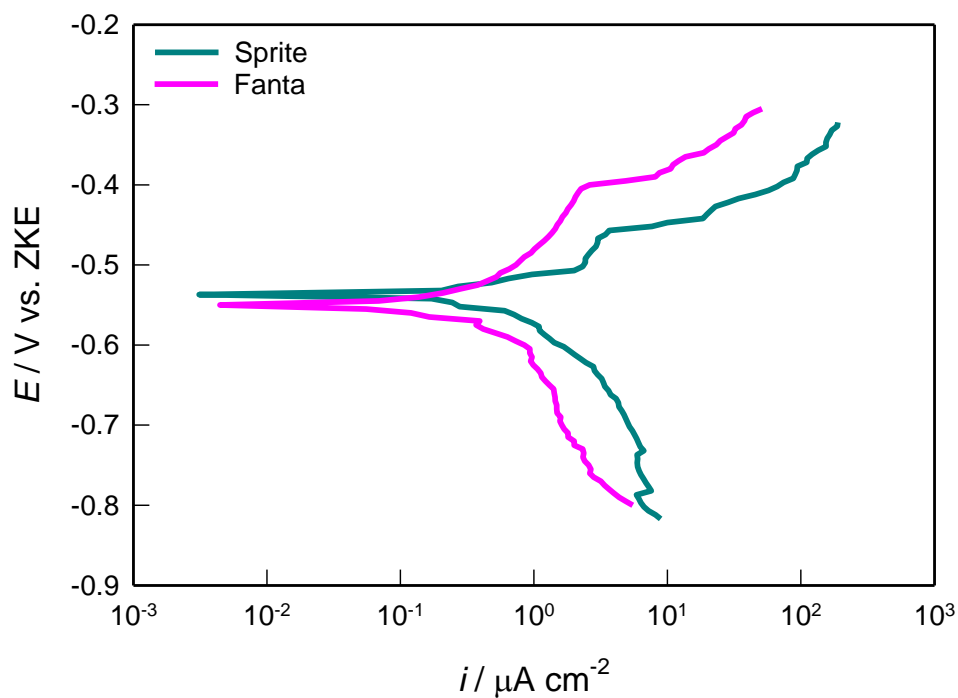


### 3.2. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

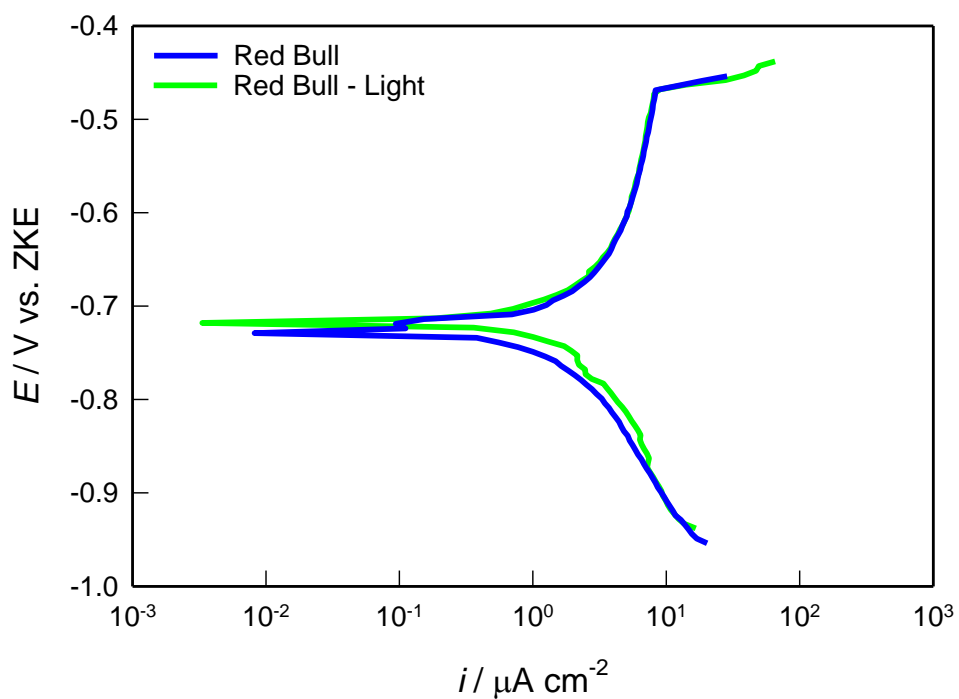
Na slikama 23 - 25 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na AA 5052 leguri u različitim vrstama bezalkoholnih gaziranih pića. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



*Slika 23. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na AA 5052 leguri u gaziranim pićima:  
Coca Cola i Pepsi Cola*



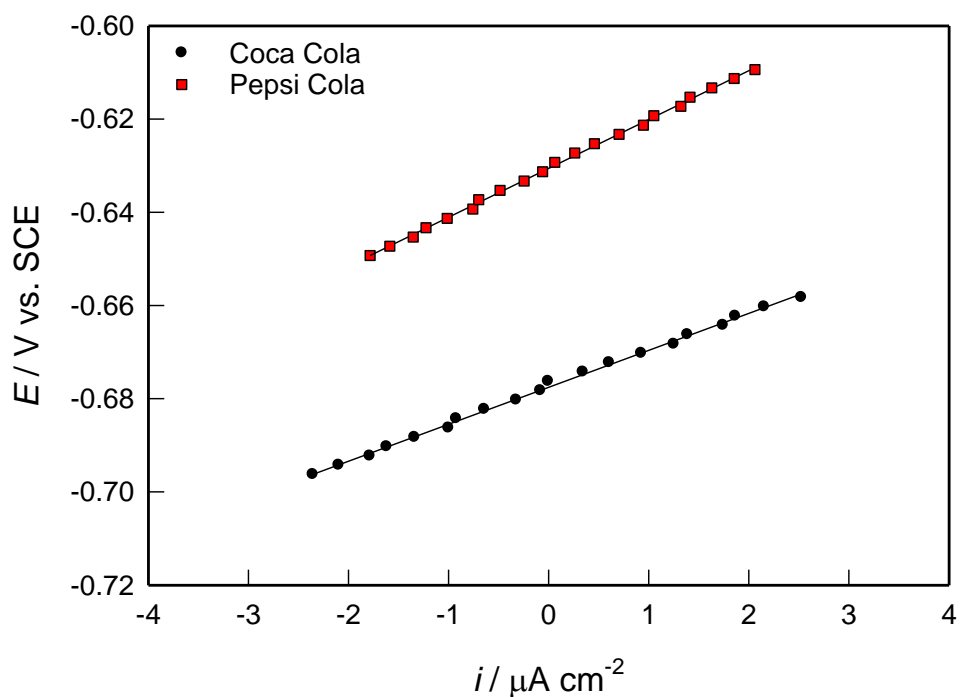
Slika 24. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na AA 5052 leguri u gaziranim pićima:  
Sprite i Fanta



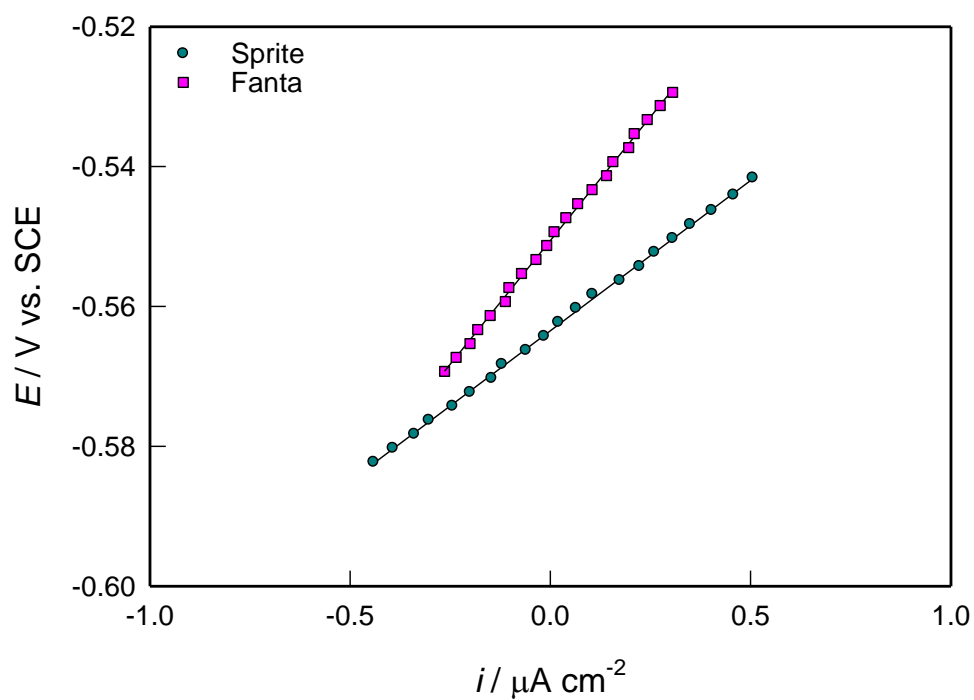
Slika 25. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na AA 5052 leguri u gaziranim pićima:  
Red Bull i Red Bull - Light

### 3.3. Mjerenje metodom linearne polarizacije

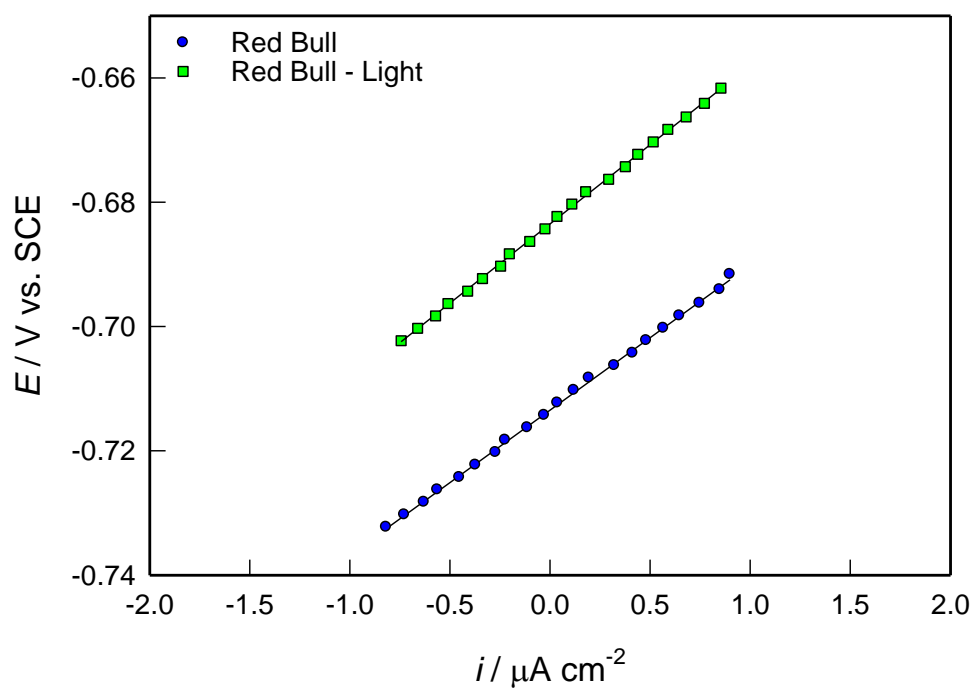
Na slikama 26 - 28 prikazane su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije na AA 5052 leguri u različitim vrstama bezalkoholnih gaziranih pića. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



Slika 26. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za AA 5052 leguru u gaziranim pićima: Coca Cola i Pepsi Cola



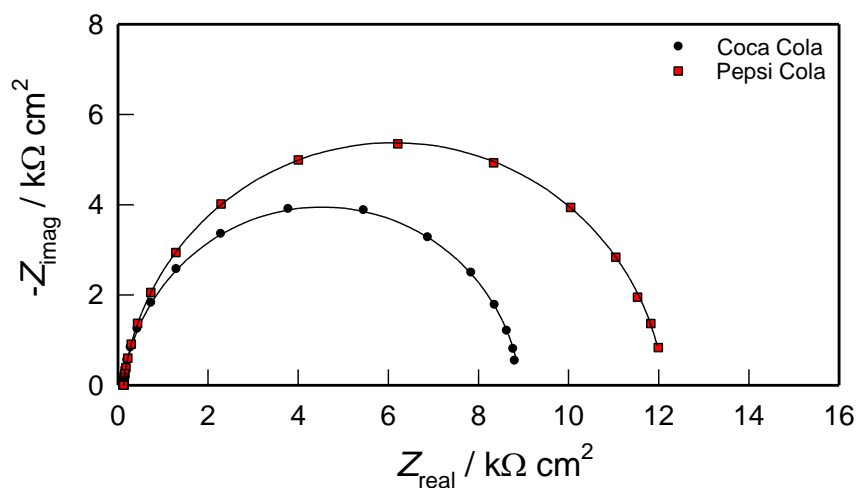
Slika 27. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za AA 5052 leguru u gaziranim pićima: Sprite i Fanta



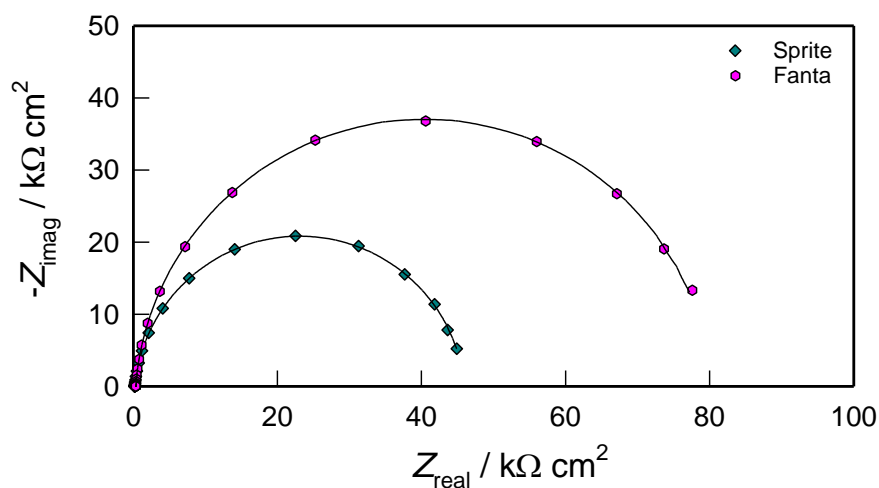
Slika 28. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za AA 5052 leguru u gaziranim pićima: Red Bull i Red Bull - Light

### 3.4. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

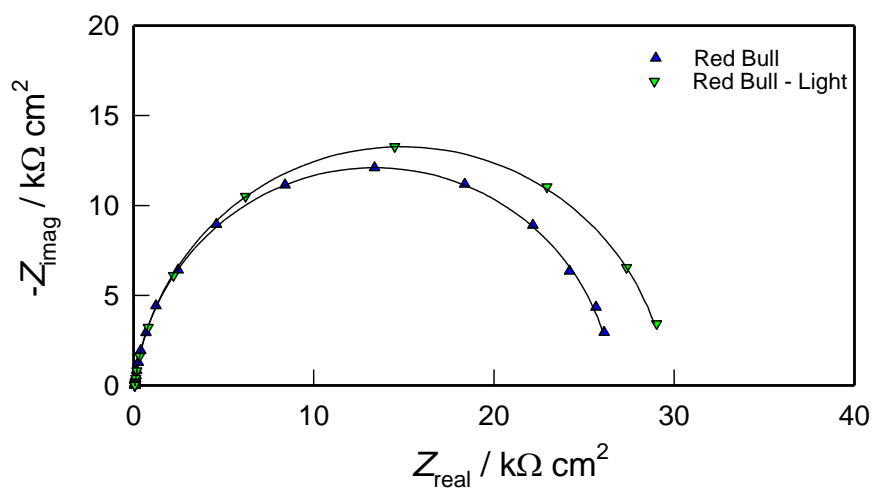
Slike 29 - 32 prikazuje impedancijske spektre snimljene na AA 5052 leguri u različitim vrstama osvježavajućih bezalkoholnih gaziranih pića na  $E_{oc}$ -u. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



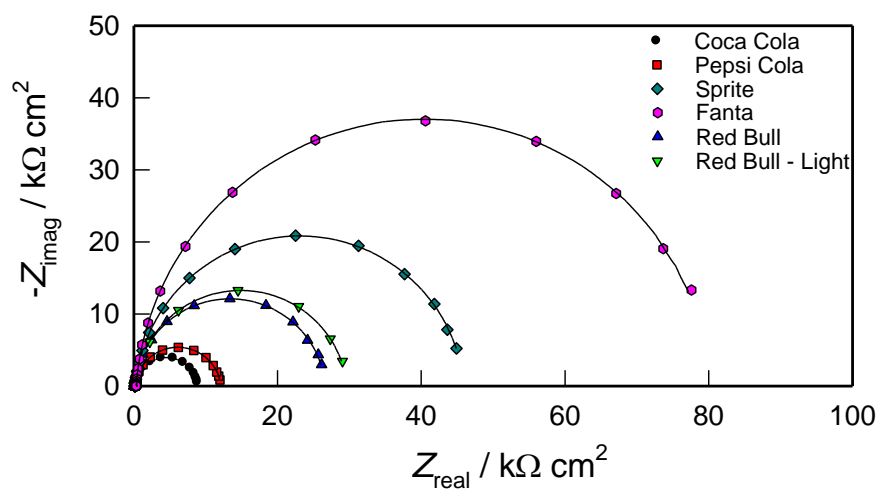
Slika 29. Nyquistovi dijagrami za AA 5052 leguru snimljeni na  $E_{oc}$ -u u gaziranim pićima: Coca Cola i Pepsi Cola



Slika 30. Nyquistovi dijagrami za AA 5052 leguru snimljeni na  $E_{oc}$ -u u gaziranim pićima: Sprite i Fanta



Slika 31. Nyquistovi dijagrami za AA 5052 leguru snimljeni na  $E_{\text{OC}}$ -u u gaziranim pićima: Red Bull i Red Bull – Light



Slika 32. Nyquistovi dijagrami za AA 5052 leguru snimljeni na  $E_{\text{OC}}$ -u u različitim vrstama osvježavajućih gaziranih pića

### 3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon polarizacijskih mjerenja provedenih u različitim otopinama gaziranih pića površina AA 5052 legure ispitana je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 33.



*Slika 33. Mikroskopske snimke površine AA 5052 legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u različitim otopinama gaziranih pića: a) Coca Cola, b) Pepsi Cola, c) Sprite, d) Fanta, e) Red Bull i f) Red Bull - Light*

## 4. RASPRAVA

### 4.1. Utjecaj bezalkoholnog gaziranog pića na koroziju AA 5052 legure

Ispitivanja u ovom radu izvršena su na uzorku aluminijske AlMgCr legure (oznake AA 5052) koja se koristi u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže tj. limenki za pakiranje bezalkoholnih pića. Ponašanje legure ispitano je u nekoliko poznatih i široko konzumiranih pića proizvedenih u Hrvatskoj, Sloveniji i Austriji, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light. Sva bezalkoholna gazirana pića poznatih brendova pakirana su u metalnim aluminijskim limenkama, a kupljena su u obližnjem supermarketu. Obzirom na sastav (tablica 4), promatrana pića se mogu podijeliti u tri skupine:

- pića s ortofosfatnom kiselinom (Coca Cola i Pepsi Cola)
- pića s limunskom kiselinom (Sprite, Fanta)
- pića s kofeinom (Red Bull, Red Bull – Light).

Korozijsko ponašanje legure ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda i impedancijske spektroskopije, a oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su svjetlosnim mikroskopom.

#### • Potencijal otvorenog strujnog kruga

Dobru otpornost na koroziju aluminij postiže vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim slojem koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini, a nastaje spontanom oksidacijom metala na zraku ili u vodenim otopinama.

Svi parametri koji mijenjaju karakteristike prirodnog oksidnog sloja utječu i na vrijednost potencijala aluminija uronjenog u vodeni medij (potencijal otvorenog strujnog kruga,  $E_{oc}$ ). Potencijal otvorenog strujnog kruga posljedica je strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja anodnih i katodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina. Uspostavljena vrijednost potencijala ovisi o eksperimentalnim uvjetima mjerenja; sastavu i stanju površine ispitivanog metalnog uzorka, svojstvima otopine elektrolita, temperaturi, zatim o vremenu izlaganja metalnog uzoraka otopini elektrolita. Nakon nekog vremena (nakon nekoliko sati ili čak dana) vrijednost  $E_{oc}$ -a će se ustaliti.

Slika 22 prikazuje vremensku promjenu  $E_{oc}$ -a AA 5052 legure u različitim vrstama gaziranih osvježavajućih pića. Vidljivo je da se AA 5052 legura u različitim gaziranim pićima ponaša različito. U pićima s Cola ekstraktom i ortofosfatnom kiselinom (Coca Cola i Pepsi Cola)



potencijal AA 5052 legure raste u pozitivnom smjeru, doseže maksimum, nakon čega se pomiče prema negativnim vrijednostima, a stabilna vrijednosti potencijala se uspostavlja nakon  $\approx 40$  minuta. U ostalim pićima, tj. u pićima s limunskom i askorbinskom kiselinom (Sprite, Fanta) te pićima s kofeinom (Red Bull, Red Bull – Light) primijećen je manji ili veći pomak  $E_{OC}$ -a prema pozitivnijim vrijednostima, a stabilna vrijednost se također postiže nakon  $\approx 40$  minuta. Pomicanje potencijala u pozitivnom smjeru posljedica je formiranja i rasta zaštitnog filma na površini ispitivane legure. Vrijednosti  $E_{OC}$ -a koje se nakon 1 h uspostavljaju na Al leguri u otopinama različitih osvježavajućih pića su sljedeće:

- $\approx -0.74$  V u piću Coca Cola,
- $\approx -0.70$  V u piću Pepsi Cola,
- $\approx -0.56$  V u piću Sprite,
- $\approx -0.55$  V u piću Fanta,
- $\approx -0.74$  V u piću Red Bull,
- $\approx -0.73$  V u piću Red Bull – Light.

#### • Polarizacijska mjerenja

Opće korozijsko ponašanje AA 5052 legure u različitim vrstama gaziranih pića ispitano je snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u širokom području potencijala, tj.  $\pm 0.25$  V vs.  $E_{OC}$ . Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na  $E_{OC}$ -u, a dobivene krivulje prikazane su na slici 23 - 25. Može se uočiti da je polarizacijsko ponašanje AA 5052 legure u različitim vrstama bezalkoholnih gaziranih pića slično.

Na polarizacijskim krivuljama za AA 5052 leguru neposredno iznad korozijskog potencijala, gdje dolazi do početnog otapanja Al, uočava se pasivno područje potencijala, koje se, ovisno o vrsti pića, proteže do  $\approx -0.45$  ili  $-0.40$  V. U ovom području potencijala dolazi do rasta oksidnog sloja na površini legure koje se općenito može prikazati relacijom:



Anodna struja sporo raste s potencijalom sve do postizanja tzv. kritične vrijednosti potencijala, koji ovisno o vrsti pića iznosi  $\approx -0.45$  V ili  $\approx -0.40$  V. Na kritičnom potencijalu dolazi do razaranja oksidnog sloja i lokalnog otapanja metala, što izaziva nagli porast gustoće struje. Katodni dio polarizacijske krivulje najvjerojatnije predstavlja reakciju izlučivanja vodika:



Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i korozijska struja ( $i_{kor}$ ), a dobivene vrijednosti su za sva ispitivana pića prikazane u tablici 6. U tablici su izneseni i podatci za polarizacijski otpor ( $R_p$ ) koji je određen nakon 60 minutne stabilizacije AA 5052 legure na  $E_{OC}$  u pojedinom osvježavajućem piću.  $R_p$  je određen iz nagiba linearnih  $i$ - $E$  ovisnosti snimljenih u uskom području potencijala, tj.  $\pm 20$  mV vs.  $E_{OC}$  (slike 26 - 28).

Tablica 6. Korozijski parametri AA 5052 legure u različitim vrstama bezalkoholnih gaziranih pića

bezalkoholno gazirano piće	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$\nu_{kor}$ ( $\text{mm god}^{-1}$ )
Coca Cola	-0.73	12.74	7.92	0.00139
Pepsi Cola	-0.72	10.14	10.48	0.00110
Sprite	-0.55	0.99	42.98	0.00011
Fanta	-0.54	0.52	70.77	0.00006
Red Bull	-0.72	1.51	23.33	0.00016
Red Bull-Light	-0.72	1.45	25.54	0.00015

Prema podacima u tablici moguće je primijetiti da vrsta gaziranog pića značajno utječe na korozijsko ponašanje AA 5052 legure. Uočava se da  $E_{kor}$  ispitivane legure u promatranim pićima raste redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull, Red Bull - Light < Sprite < Fanta. Također treba zapaziti da su dobivene vrijednosti za  $E_{kor}$  nešto pozitivnije u odnosu na  $E_{OC}$ , otprilike za 10-20 mV, što je posljedica činjenice da je polarizacijsko mjerenje provedeno nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na  $E_{OC}$ -u. Kroz taj tzv. predpasivacijski period na površini legure formirao se površinski sloj čija svojstva ovise o kemijskom sastavu osvježavajućeg pića. Ako pojedina komponenta u piću povoljno utječe na pasivaciju aluminija, svojstva površinskog filma će biti bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura). Ovakav utjecaj pojedinog sastojaka u osvježavajućem piću će dovesti do veće korozijske otpornosti metala u ispitivanoj sredini, tj. manje  $i_{kor}$  i većeg  $R_p$ . Na osnovu podataka u tablici 6, može se zaključiti da korozijska otpornost AA 5052 legure raste u

promatranim elektrolitima sljedećim redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull - Light < Sprite < Fanta. Dakle najmanju korozijsku otpornost legura pokazuje u pićima s ortofosfatnom kiselinom, zatim u pićima koja sadrže kofein, a najveća otpornost je zabilježena u pićima s askorbinskom kiselinom. Ovo je u skladu s ranijim mjerenjima, u kojima je primijećeno da kofein izoliran iz crnog čaja te askorbinska kiselina inhibiraju koroziju AA 5052 legure u NaCl otopini.<sup>30,31</sup>

Kako se uzorak aluminijske legure koristi u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže tj. limenki za pakiranje osvježavajućih pića, važno je ustanoviti vremensku trajnost konstrukcijskog materijala izloženog korozivnom mediju (tj. odrediti brzinu prodiranja korozije u materijal) koja se izražava u mm god<sup>-1</sup>, što je ujedno i pokazatelj kontaminacije pića Al<sup>3+</sup> ionima. Nadalje, u praksi se smatra da vrijednosti manje od 0.1 mm god<sup>-1</sup> ukazuju na malu brzinu korozije konstrukcijskog materijala. Brzina korozije, izražena u mm god<sup>-1</sup> i prikazana u tablici 6 za svako pojedino piće, određena je korištenjem izraza:<sup>32</sup>

$$v_{\text{kor}} \text{ (mm god}^{-1}\text{)} = \frac{i_{\text{kor}} \times M}{\rho \times F \times z} \quad (12)$$

gdje je  $M$  molarna masa metalnog uzorka,  $\rho$  je gustoća metala,  $z$  je broj elektrona, a  $F$  Faradayeva konstanta (96487 C mol<sup>-1</sup>). Pri određivanju brzine korozije korišteni su podaci za Al ( $M = 27 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 2.7 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $z = 3$ ). Rezultati pokazuju da se u svim osvježavajućim pićima brzina korozije aluminijske legure može smatrati zanemarivo malom (čak je za 3-4 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi).

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u različitim elektrolitima, površina elektrode je ispitana svjetlosnim mikroskopom, uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 33. Ni u jednom slučaju na površini aluminijske elektrode nisu vidljiva značajna oštećenja.

#### 4.2. Fizikalna slika sustava AA 5052 legura / bezalkoholno gazirano piće

Potpuna elektrokemijska karakterizacija sustava AA 5052 legura / gazirano piće provedena su mjerenjem impedancije, pri čemu su određena električna svojstva granice faza promatranih sustava. Mjerenja su izvedena na  $E_{\text{OC}}$ -u, nakon 60 minutne stabilizacije elektrode u odgovarajućem gaziranom piću, a dobiveni rezultati prikazani su u Nyquist kompleksnoj ravnini ( $Z_{\text{imag}}$  vs.  $Z_{\text{real}}$ ).

Kao što se može vidjeti sa slika 29 - 32 odziv svih promatranih sustava u Nyquist kompleksnoj ravnini za AA 5052 leguru je kapacitivni polukrug čiji veličina ovisi o vrsti bezalkoholnog pića. Kapacitivni polukrug oslikava dielektrična svojstva prirodno formiranog oksidnog filma na površini legure. Iz maksimuma imaginarne komponente impedancije ( $Z_{\text{imag}}$ ) dobivaju se podaci o kapacitivnom ponašanju promatranog uzorka, dok sjecišta polukruga s realnom komponentom impedancije ( $Z_{\text{real}}$ ) omogućavaju određivanje otpora elektrolita ( $R_{\text{el}}$ ) (kod visokih frekvencija) i otpora površinskog filma ( $R$ ) (kod niskih frekvencija).

Uočava se da veličina i dijametar kapacitivnog polukruga obzirom na promatrano piće raste redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull – Light < Sprite < Fanta (slika 32).

Dobiveni rezultati mogu se opisati jednom vremenskom konstantom i prikazati ekvivalentnim krugom koji se sastoji od paralelnog spoja otpora ( $R$ ) i kapaciteta ( $C$ ), serijski povezanog s otporom elektrolita, ( $R_{\text{el}}$ ). Ukupna elektrodna impedancija ( $Z(s)$ ), ovog modela, koji odgovara idealnom Randlesovom krugu, opisana je prijenosnom funkcijom:<sup>33</sup>

$$Z(s) = R_{\text{el}} + R(1 + sCR)^{-1} \quad (13)$$

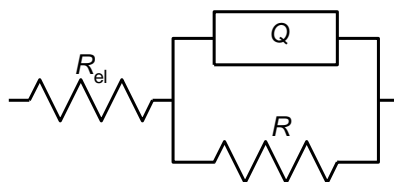
gdje  $s$  predstavlja kompleksnu varijablu za sinusnu pobudu.

Analizom impedancijskih dijagrama primijećeno je da centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi. Fizikalno objašnjenje za ovakvo ponašanje povezuje se s nehomogenostima unutar mase površinskog sloja te sa činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskom nivou nije idealno glatka i ravna (posjeduje veliki broj površinskih defekata, kao što su razne izbočine, udubljenja, lokalne nehomogenosti naboja itd.).<sup>26-28</sup> Stoga se, za promatrano područje frekvencija, elektrodna impedancija ( $Z$ ) može preciznije opisati konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija konstantno faznog elementa ( $Z_{\text{KFE}}$ ) dana je izrazom:<sup>34-36</sup>

$$Z_{\text{KFE}} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (14)$$

gdje je  $j$  imaginarni broj ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $\omega$  je kružna frekvencija  $ac$  signala ( $\omega = 2\pi f$ ), a  $Q$  je konstanta koja ne ovisi o frekvenciji i predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine. EkspONENT konstantno faznog elementa, veličina  $n$ , također je konstanta koja može poprimiti različitu vrijednost u granicama od -1 do +1. U slučaju kada je  $n = 0$  jednadžba (14) opisuje otpor, za  $n = -1$  induktivitet te za  $n = 1$  kapacitet. Za difuzijske procese u sustavu veličina  $n$  poprima iznos od 0.5.

Matematičkom analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da se granica faza AA 5052 legura / gazirano piće najbolje može opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 34.



Slika 34. Primijenjeni ekvivalentni krug

U prikazanoj shemi komponenta  $R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita, a  $R$  otpor površinskog sloja. Konstantno fazni element, odnosno veličina  $Q$ , na osnovu izračunatog parametra  $n$  zamjenjuje kapacitet površinskog sloja.

Usklađivanje impedancijskih spektara s pretpostavljenim ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, koji se temelji na metodi nelinearnih najmanjih kvadrata.<sup>37</sup> Na ovaj način određeni su parametri ekvivalentnog kruga, a dobivene vrijednosti za sva gazirana pića dane su u tablici 7.

Tablica 7. Vrijednosti parametara ekvivalentnih krugova sa slike 34

bezalkoholno gazirano piće	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$R$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )
<b>Coca Cola</b>	120.78	32.31	0.93	8.82
<b>Pepsi Cola</b>	122.43	29.57	0.93	12.01
<b>Sprite</b>	190.15	12.38	0.94	45.81
<b>Fanta</b>	318.28	10.51	0.95	80.19
<b>Red Bull</b>	78.53	20.68	0.94	26.61
<b>Red Bull-Light</b>	74.25	19.32	0.93	29.64

Može se primijetiti da se sukladno smanjenju vodljivosti gaziranog pića (tablica 5) povećava vrijednost njegovog otpora ( $R_{el}$ ). Nadalje, kapacitet površinskog sloja na leguri ( $Q$ ) se smanjuje, dok mu se otpor ( $R$ ) povećava sljedećim redom ispitivanih pića: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull – Light < Sprite < Fanta.

Po modelu pločastog kondenzatora kapacitet ( $C$ ) je obrnuto proporcionalan debljini ( $d$ ):

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \quad (15)$$

( $\varepsilon_0$  je dielektrična konstanta vakuuma ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ), a  $\varepsilon$  je dielektrična konstanta filma). Stoga se može smatrati da smanjenje kapaciteta površinskog sloja ( $Q$ ) odgovara adekvatnom

povećanju njegove debljine. Obzirom na proučavane elektrolite debljina površinskog sloja na AA 5052 leguri raste redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull - Light < Sprite < Fanta.

Uočene promjene mogu se pripisati promjenama u sastavu površinskog filma na AA 5052 leguri. Naime, ranija istraživanja su pokazala da se askorbinska kiselina (prisutna u pićima Sprite i Fanta) i kofein (prisutan u pićima Red Bull i Red Bull – Light), kao inhibitori korozije AA 5052 legure ugrađuju, tj. adsorbiraju na metal u defektnim mjestima prirodnog oksidnog sloja, pri čemu se na površini formira međufazni 3D sloj inhibitora i korozijskih produkata (oksidni sloj) koji djeluje kao fizikalna barijera te sprječava direktan kontakt metala s agresivnim medijem.

## 5. ZAKLJUČCI

U radu je proučavano korozijsko ponašanje aluminijske AlMgCr legure (oznake AA 5052) u nekoliko poznatih i široko konzumiranih bezalkoholnih gaziranih pića, kao što su Coca Cola, Pepsi Cola, Sprite, Fanta, Red Bull i Red Bull – Light.

Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da:

- U promatranim gaziranim pićima korozijska otpornost AA 5052 legure raste redom: Coca Cola < Pepsi Cola < Red Bull < Red Bull – Light < Sprite < Fanta. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor. Dakle, najmanju korozijsku otpornost legura pokazuje u pićima s ortofosfatnom kiselinom, zatim u pićima koja sadrže kofein, a najveća otpornost je zabilježena u pićima s askorbinskom kiselinom.
- U svim osvježavajućim bezalkoholnim gaziranim pićima brzina korozije aluminijske legure može se smatrati zanemarivo malom (čak je za 3-4 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi), a ni u jednom slučaju na površini aluminijske elektrode nisu vidljiva značajna oštećenja.
- Korozijska otpornost AA 5052 legure posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja, čija svojstva ovise o kemijskom sastavu gaziranog pića. Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazuju da askorbinska kiselina (prisutna u pićima Sprite i Fanta) i kofein (prisutan u pićima Red Bull i Red Bull – Light) poboljšava svojstva površinskog filma (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura).

## 6. LITERATURA

1. *H. Severus* in: R.C. Massey D. Taylor (Eds.), *Aluminium in food and the environmental*, Royal Society of Chemistry, London, 1990.
2. *C.N. Martyn* in: *Aluminium in biology and medicine*, Ciba Foundation Symposium 169, Wiley, Chichester, 1992.
3. *D.N.S. Kerr, M.K. Ward, H.A. Ellis, W. Simpson, I.A. Parkinson*, in: *Aluminium in biology and medicine*, Ciba Foundation Symposium 169, Wiley, Chichester, 1992.
4. *J.L. Geoger*, *Food Technol.* 39 (1985) 73.
5. *J.A.T. Pennington*, *Food Addition Contam.* 5 (1987) 161.
6. *H. Liukkonen-Lilja, S. Piepponen*, *Food Addition Contam.* 9 (1992) 213.
7. *L. Jorhem, G. Haeggglund*, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 194 (1992) 38.
8. *J.P. Muller, A. Steinegger, C. Schatter*, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 197 (1993) 332.
9. *M. Šeruga, J. Grgić, M. Mandić*, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 198 (1994) 313.
10. *M. Šeruga, D. Hasenay*, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 202 (1996) 308.
11. *B. Levaj*, *Tehnologija voća i povrća, II dio*, Interna skripta, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2013.
12. <http://ba.chinabrewequipment.com/filling-machine/carbonated-soft-drink-filling-machine/automatic-csd-co2-drink-gas-water-soda.html> (pristupljeno: 03.09.2019.)
13. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Coca-Cola> (pristupljeno: 03.09.2019.)
14. <https://hr.coca-colahellenic.com/hr/robne-marke-i-nagradne-igre/aktualne-nagradne-igre/izaberi-poklon-iz-coca-coline-kolekcije/> (pristupljeno: 03.09.2019.)
15. <https://gizmodo.com/how-the-design-of-soda-cans-have-changed-over-time-526550275> (pristupljeno: 03.09.2019.)
16. *N. Šimetin Šegvić*, *Coke vs. Pepsi – Izazov poduzetničkoj povijesti*, *Pro Tempore – časopis studenata povijesti*, broj 8/9 (2010-2011)
17. [https://en.wikipedia.org/wiki/Sprite\\_\(drink\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Sprite_(drink)) (pristupljeno 03.09.2019.)
18. <https://en.wikipedia.org/wiki/Fanta> (pristupljeno 04.09.2019.)
19. <https://www.amazon.com/Fanta-Flavor-Variety-Bundle-Fruit/dp/B076PK4GZV?th=1> (pristupljeno 04.09.2019.)
20. <https://energydrink-hr.redbull.com/povijest> (pristupljeno 04.09.2019.)
21. <https://www.exportersindia.com/start-light-energy-ltd/redbull-energy-drink-3796796.html> (pristupljeno 04.09.2019.)



22. C. Exley, *Morpologie* 100 (2016) 51.
23. F. Aguilar, H. Autrup, S. Barlow, L. Castle, R. Crebelli, W. Dekant, K.-H. Engel, N. Gontard, D. Gott, S. Grilli, R. Gürtler, J.-C. Larsen, C. Leclercq, J.-C. Leblanc, F.-X. Malcata, W. Mennes, M.-R. Milana, I. Pratt, I. Rietjens, P. Tobback, F. Toldrá in: *Safety of aluminium from dietary intake*, The EFSA Journal 754 (2008) 1.
24. [https://www.google.hr/search?q=aluminij&newwindow=1&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiy2quu87bkAhUOmhQKHQfVDrgQ\\_AUIEigB&biw=1366&bih=632#imgrc=T1qCzW436vIIWM](https://www.google.hr/search?q=aluminij&newwindow=1&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiy2quu87bkAhUOmhQKHQfVDrgQ_AUIEigB&biw=1366&bih=632#imgrc=T1qCzW436vIIWM): (pristupljeno: 04.09.2019.)
25. Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavoda Miroslav Krleža, Zagreb, 1963.
26. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Split, 2014
27. [https://www.google.hr/search?q=korozija+aluminija&newwindow=1&sxsrf=ACYBGNQRLPc3X6qsGOr5b0lqIQ8jSiiEA:1567719856315&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjTg5LJ07rkAhWlioKHd7xCGIQ\\_AUIEigB&biw=1366&bih=632#imgrc=CdQnW0UdDcdnVM](https://www.google.hr/search?q=korozija+aluminija&newwindow=1&sxsrf=ACYBGNQRLPc3X6qsGOr5b0lqIQ8jSiiEA:1567719856315&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjTg5LJ07rkAhWlioKHd7xCGIQ_AUIEigB&biw=1366&bih=632#imgrc=CdQnW0UdDcdnVM): (pristupljeno: 05.09.2019.)
28. [https://www.google.hr/search?newwindow=1&biw=1366&bih=632&tbm=isch&sxsrf=ACYBGNQP712SRSvuetsWvqbEyBfyAUwWQA%3A1567719927080&sa=1&ei=94FxXaerBMSUkwXu9ZXgDg&q=pourbaix+diagram+aluminum&oq=pourbaix+diagram+&gs\\_l=img.3.2.0l10.59606.68389..71036...0.0..0.177.1881.6j11.....0....1..gws-wiz-img.....35i39.-oGaC4KRO2g#imgrc=7XIPeouXb2MHIM](https://www.google.hr/search?newwindow=1&biw=1366&bih=632&tbm=isch&sxsrf=ACYBGNQP712SRSvuetsWvqbEyBfyAUwWQA%3A1567719927080&sa=1&ei=94FxXaerBMSUkwXu9ZXgDg&q=pourbaix+diagram+aluminum&oq=pourbaix+diagram+&gs_l=img.3.2.0l10.59606.68389..71036...0.0..0.177.1881.6j11.....0....1..gws-wiz-img.....35i39.-oGaC4KRO2g#imgrc=7XIPeouXb2MHIM): (pristupljeno: 05.09.2019.)
29. A. Matošević, *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek 2015.
30. S. Gudić, M. Zlatunić, L. Vrsalović, A. Radonić, *Hrana u zdravlju i bolesti* 7 (2018) 6.
31. K. Oreb, *Inhibicija korozije 5052 aluminijske legure pomoću askorbinske kiseline*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
32. S. Kožuh, L. Vrsalović, M. Gojić, S. Gudić, B. Kosec, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 52 (2016) 53.
33. F. Mansfeld, U. Bertocci, *Electrochemical Corrosion testing*, ASTM STP 727, 1981.
34. I.D. Raistrick, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, in: J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
35. U. Rammelt, G. Reinhard, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1045.
36. Z. Stoyinov, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1493.
37. B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit*, University of Twente, Twente, Netherland, 1989.